

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ANA ROSA PASSOS PEREIRA

**FORMAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA
DA HEMATITA EM UM GEODOMÍNIO DO
QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS**

BELO HORIZONTE
2010

UFMG/ICE_x/DQ.829^a

T.349

ANA ROSA PASSOS PEREIRA

**FORMAÇÃO E TRANSFORMAÇÃO QUÍMICO-MINERALÓGICA DA
HEMATITA EM UM GEODOMÍNIO DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO,
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

**Belo Horizonte
2010**

P436f Pereira, Ana Rosa Passos,
2010 Formação e transformação químico-mineralógica da
T hematita em um geodomínio do Quadrilátero Ferrífero,
Minas Gerais / Ana Rosa Passos Pereira. 2010.

106 f. : il.

Orientador: José Domingos Fabris.

Coorientador: Francisco Javier Rios.

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

Inclui bibliografia.

1.Físico-química - Teses 2.Espectroscopia Mössbauer
- Teses 3.Hematita - Teses 4.Inclusões Fluidas - Teses
I. Fabris, José Domingos, Orientador II.
Rios, Francisco Javier, Coorientador III. Título.

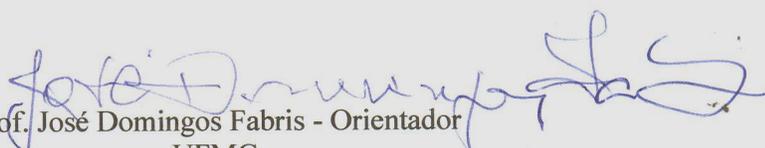
CDU 043

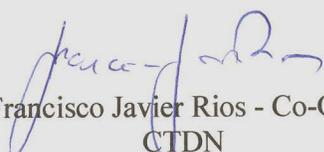


"Formação e Transformação Químico-Mineralógica da Hematita em um Geodomínio do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais"

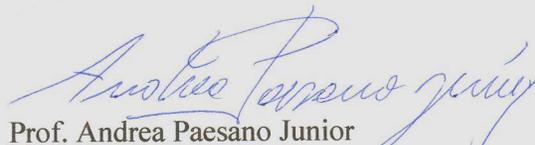
Ana Rosa Passos Pereira

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

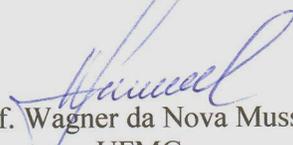

Prof. José Domingos Fabris - Orientador
UFMG


Prof. Francisco Javier Rios - Co-Orientador
CTDN


Prof. Deborah Pinheiro Dick
UFRGS


Prof. Andrea Paesano Junior
UEM


Prof. Nelson Gonçalves Fernandes
UFMG


Prof. Wagner da Nova Mussel
UFMG

Belo Horizonte, 02 de agosto de 2010.

A presente tese foi realizada sobre a orientação do Prof. Dr. José Domingos Fabris (DQ/UFMG), co-orientação do Prof. Dr. Francisco Javier Rios (CDTN) e contou com a colaboração do Prof. Dr. Carlos Alberto Rosière (IGC/UFMG).

*Dedido este trabalho aos meus pais, por todo apoio e amor.
E ao meu avô Hugo, pelas lições de vida.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, que sempre me iluminou e me sustentou em todos os momentos, principalmente nos mais difíceis.

À minha família, em especial aos meus pais, Célio e Efigênia, e a minha irmã, Maire Elen, por todo apoio, amor e incentivo, que não me deixaram desistir de lutar para a concretização do meu ideal. Ao Marcelo Speziali pelo amor, carinho, paciência, apoio e presença (mesmo a distância), além das ajudas nos momentos difíceis.

Ao meu orientador, professor José Domingos Fabris pela amizade e ensinamentos compartilhados para a concretização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Francisco Javier Rios pela amizade, confiança e principalmente, por me abrir as portas da Geologia, que me levou a idealização deste trabalho.

Ao prof. Carlos Alberto Rosière que contribuiu com valiosas sugestões.

Ao Chico Rocha, do Laboratório de Laminação/CDTN, pela execução das lâminas bipolidas e ao Luis Carlos da Silva, do Laboratório de Fluorescência de raios X/CDTN, pelas análises químicas.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por possibilitar a realização das medidas de difração de raios X.

Ao prof. Paulo Couceiro (UFAM) por me acompanhar ao LNLS e me auxiliar no tratamento dos dados.

Ao Prof. Edson Passamani, do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG)/UFES, pelas medidas de susceptibilidade magnética e magnetização a temperaturas variadas.

Ao Prof. Jean-Marc Grenèche, da Université du Maine, França, pelas medidas Mössbauer com campo aplicado.

As funcionárias da pós-graduação Paulete, Kátia e Lilian, por todo trabalho, dedicação e amizade. Aos funcionários da infra-estrutura do DQ/UFMG pelas análises e pela boa convivência. A todos os professores do DQ/UFMG, pela amizade e ensinamentos.

Aos meus amigos do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer/UFMG: Diana, Cassius, Luis “Piripiri”, Flavinha, Fernando, João Herbert, Vítor, Alexandre, Cláudia, Fernanda Verediano, Almerindo, Adilson, Aninha, Rafa, Poliane, Sarah, Amanda, Jessica e Josi pelas boas conversas e pela companhia nos “cafés”. Ao Lucas Menezes,

que me ajudou muito, principalmente nas análises químicas. E em especial, ao Márcio, não apenas pela amizade, mas também pelas inúmeras ajudas.

Aos meus amigos do Laboratório de Inclusões Fluidas e Metalogênese/CDTN: professor Correia Neves, Kazuo, James, Soninha, Beth Kerpe, Alexandre Chaves, Lucilia, Tati, Lucas, Aurélio, Yuri, Nadja e Bruno, pela amizade, pelas conversas e discussões e também pela convivência em todo o período que estive no CDTN. E a todos os amigos do setor de Tecnologia Mineral/CDTN.

Aos amigos do Coral do CDTN, pelos bons momentos de descontração e “cantoria”. Em especial, agradeço a maestrina Adma Silva, que sempre compreendeu minha ausência nos ensaios e, às vezes, nas apresentações.

Aos amigos da turma de Espanhol (CDTN), pela convivência e pelas aulas descontraídas. Em especial, agradeço ao prof. Edgar pelos ensinamentos e pela amizade.

A galera da “diretoria” do CDTN: Camila, Priscila, Sulfeto, Carol, Marina, Nelson, Paulinho, Adriana, Nino, Pepê e Estefânia, pelos bons momentos no banco das “Jibóias”, nos botecos e nas festas organizadas pela nossa “promoter”, Camila!

Aos meus amigos da turma de graduação, que compartilharam um pouco das alegrias, sofrimentos e vitórias no percurso da pós-graduação.

A todos os amigos do DQ/UFGM, em especial, Erica, Lilian e Sheila, que sempre estiveram por perto não somente nos momentos difíceis, mas também que compartilharam de tantos momentos de alegria! E a todos os amigos que estiveram presentes, mesmo que virtualmente.

Ao CNPq pelo suporte financeiro. À Capes e à FAPEMIG.

“Na Natureza, nada se cria, nada se perde. Tudo se transforma.” (Lavoisier)

*“(...) Minas, mineiros, minérios
Minas, mistura, mistérios
Minas, meu queijo, meu doce, meu algo mais...
Meu grande amor, Minas Gerais.”
(Muito Mais Mineiro - João Alexandre)*

RESUMO

O presente trabalho experimental foi dedicado à caracterização de óxidos de ferro e de inclusões fluidas em estruturas de rochas, no propósito primordial de se identificar etapas dos mecanismos mineralógicos de transformação da magnetita (Fe_3O_4) em hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), no geossistema da mina Fazendão, uma jazida de minério de ferro localizada no setor leste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Duas amostras de minério especularítico e duas com grãos cristalinos, primariamente (análise visual e resposta ao campo magnético de um pequeno ímã de mão) identificados como sendo de magnetita, foram caracterizadas por análises químicas (fluorescência de raios X; dicromatometria, para determinação do teor de ferro total), tratadas com um agente químico-dissolutivo diferencial, constituído da mistura ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, medidas magnéticas (magnetização de saturação e de susceptibilidade magnética), difratometria de raios X (DRX; método do pó) de fonte síncrotron, para o refinamento estrutural Rietveld, espectroscopia Mössbauer; os fluidos, formadores da mineralização de ferro foram caracterizados por microscopia óptica e microtermometria no infravermelho.

As amostras foram identificadas como sendo de minérios de ferro de alto teor (>64% Fe); hematita foi identificada como a fase mineralógica dominante, em todas as amostras. De dados de DRX, outras fases ocorrem em menor proporção: magnetita, goethita e quartzo. Não foi observada a ocorrência de maghemita, em nenhuma das amostras em estudo. Magnetita foi também evidenciada dos valores medidos de magnetização de saturação e de suscetibilidade magnética, da qual foi possível observar a característica transição de Verwey ($T_V \sim 115$ K). Do refinamento estrutural Rietveld, determinaram-se os valores dos parâmetros da célula unitária de cada fase cristalográfica presente. O valor do parâmetro a da estrutura romboédrica hexagonal da hematita indica substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} , mas em pequenas proporções, de tal sorte que a transição de Morin ($T_M \sim 260$ K) não chega a ser suprimida: foi detectada a mudança do sinal do gradiente de campo elétrico no ^{57}Fe , medido pelo deslocamento quadrupolar, por espectroscopia Mössbauer, baixando-se a temperatura da amostra de 298 K a 110 K.

A caracterização dos fluidos retidos em inclusões de amostras da rocha indicou duas gerações de especularita: uma, mais antiga, formada por fluidos mais salinos, e outra, mais recente, formada por soluções mais diluídas. A determinação do ponto

eutético, por medidas de microtermometria, indica Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} como cátions presentes nos fluidos.

Estes resultados indicam que a magnetita existente na mina é oxidada e diretamente convertida a hematita, sem a formação intermediária de maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).

ABSTRACT

The present experimental work was devoted to the characterization of iron oxides and fluid inclusions in rock samples from the Fazendão mine, located in the east border of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil, in an attempt to identify the main mineralogical pathway steps related to the transformation of magnetite (Fe_3O_4) to hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) in this iron ore deposit. Two specularite-rich samples and two samples with grains containing magnetite crystals were characterized with chemical analysis (X-ray fluorescence and dichromatometry for determination of total iron), chemically treated with dithionite-citrate-bicarbonate, magnetic measurements (saturation magnetization and magnetic susceptibility), powder X-ray diffraction (XRD) with a synchrotron light source, Rietveld structural refinement and Mössbauer spectroscopy; the fluids in rock inclusions, which are formed during the iron mineralization, were characterized by infrared microscopy and microthermometry.

The samples were chemically identified as high-grade iron ore (>64 mass% Fe); hematite was identified as the major phase in all samples. From XRD data, magnetite, goethite and quartz were identified as minor phases. The presence of magnetite was also confirmed by measuring the saturation magnetization and magnetic susceptibility. From those data it was detected the characteristic Verwey transition ($T_V \sim 115$ K). From the Rietveld structural refinement it was determined the unit cell parameters for the each crystallographical phase. a -values so obtained for the rhombohedral hexagonal structure of hematite indicate some isomorphic replacement of Fe^{3+} by Al^{3+} . However, this isomorphic substitution is effectively too small and the Morin transition ($T_M \sim 260$ K) could be still observed from the sign change of the electric field gradient, measured at the ^{57}Fe nucleus with Mössbauer spectroscopy, by lowering the sample temperature from 298 K to 110 K.

From chemical data for the fluids in rock-inclusions, two generations of specularite were identified: one, formed by an older, more saline, fluid and, other, a more recent, of a more dilute solution. Values of the eutectic point, measured with microthermometry, indicated that Ca^{2+} , Mg^{2+} and Fe^{2+} are cations composing the fluids.

These results are consistent with a mineralogical pathway model by which magnetite in this mine is oxidized and directly transformed to hematite, without intermediately forming maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do octaedro de ferro (a) e sua polimerização pelo ápice (b), aresta (c) e face (d).....	5
Figura 2 – Ordens (a) ferromagnética; (b) antiferromagnética; (c) ferrimagnética.....	6
Figura 3 - Coluna estratigráfica proposta para o Quadrilátero Ferrífero, modificada.....	9
Figura 4 – Foto da mina de São Luis, Complexo Fazendão.....	11
Figura 5 – Mapa rodoviário com a localização da cidade de Catas Altas.....	12
Figura 6 - Distribuição de inclusões fluidas no quartzo (A) e na fluorita (B).....	14
Figura 7 – Plano com assembléia de inclusões fluidas ao longo de uma fratura no núcleo de quartzo.....	14
Figura 8 – Esquema de decaimento para o ^{57}Co	26
Figura 9 – Interações hiperfinas no ^{57}Fe	28
Figura 10 – Platina FTIR 600, da Linkam, acoplada ao microscópio Leica.....	30
Figura 11 - Imagem de uma especularita com incidência de luz refletida e com luz infravermelha.....	31
Figura 12 – Fotos das amostras do grupo 1: (A) FZ-01 e (B) FZ-02.....	34
Figura 13 – Fotos das amostras do grupo 3: (A) FZ-11 e (B) FZ-12.....	35
Figura 14 – Curva da magnetização a 298 K, com campo externo máximo de 50 kOe, para as amostras FZ-11 e FZ-12.....	38
Figura 15 – Suscetibilidade magnética, nas frequências de corrente alternada de 100 Hz e 10000 Hz, sob campo de 10 Oe, para as amostras FZ-11 e FZ-12.....	39
Figura 16 – Padrões de difração para a amostra FZ-01, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ \AA}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ \AA}$).....	40
Figura 17 – Padrões de difração para a amostra FZ-02, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ \AA}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ \AA}$).....	41
Figura 18 – Padrões de difração para a amostra FZ-11, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ \AA}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ \AA}$).....	42

Figura 19 – Padrões de difração para a amostra FZ-12, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ \AA}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ \AA}$).....	42
Figura 20 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 16, para a amostra FZ-01.....	45
Figura 21 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 17, para a amostra FZ-02.....	45
Figura 22 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 18, para a amostra FZ-11.....	46
Figura 23 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 19, para a amostra FZ-12.....	46
Figura 24 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-01 a 298 K e a 110 K.....	48
Figura 25 – Curvas de probabilidade de distribuição de campo hiperfino para a amostra FZ-01.....	48
Figura 26 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-02 a 298 K e a 110 K.....	49
Figura 27 – Curvas de probabilidade de distribuição de campo hiperfino para a amostra FZ-02.....	49
Figura 28 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-11 a 298 K e a 110 K.....	50
Figura 29 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-12 a 298 K e a 110 K.....	50
Figura 30 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-11 a 298 K, após tratamento com DCB.....	52
Figura 31 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-12 a 298 K, após tratamento com DCB.....	52
Figura 32 – Imagens das amostras em estudo obtidas das lâminas bipolidas e com uso de luz refletida: (A) e (C) FZ-01; (B) e (D) FZ-02.....	54
Figura 33 – Imagens das amostras (A) FZ-11 (Mt = magnetita, Mr = martita) e (B) FZ-12, obtidas das lâminas bipolidas e com uso de luz refletida.....	55
Figura 34 - Inclusões fluidas estudadas na especularita, com formas e tamanhos variados: (a) 34 μm ; (b) IF1= 56 μm , IF2= 124 μm ; (c) IF1=30 μm , IF2= 50 μm , IF3=30 μm ; (d) 40 μm	56
Figura 35 - Histograma de frequência da temperatura do eutético para as IF estudadas.....	59
Figura 36 - Histograma de frequência da temperatura da fusão do gelo para as IF estudadas.....	59

Figura 37 - Histograma de frequência da temperatura de homogeneização para as IF estudadas.....60

Figura 38 – Gráfico comparativo entre os dados obtidos por microtermometria para os depósitos de Fazenda, Conceição, Fábrica, Itabira e Timbopeba.....62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Óxidos de Ferro e sua ocorrência.....	4
Tabela 2 – Mineralogia dos diferentes tipos composicionais de formações ferríferas encontradas no Quadrilátero Ferrífero.....	10
Tabela 3 - Resultados obtidos por Fluorescência de raios X.....	36
Tabela 4 - Resultados obtidos para ferro total por dicromatometria.....	36
Tabela 5 – Medida de magnetização de saturação para as amostras FZ-11 e FZ-12, antes e após o tratamento com DCB.....	37
Tabela 6 – Parâmetros de rede obtidos através do refinamento Rietveld a 298 K.....	44
Tabela 7 – Parâmetros Mössbauer a 298 K e a 110 K para as amostras estudadas.....	51
Tabela 8 – Parâmetros Mössbauer a 298 K para as amostras FZ-11 e FZ-12 após tratamento com DCB.....	53
Tabela 9 – Valores calculados pelo software MacFlinCor para a amostra de specularita, usando o sistema H ₂ O-NaCl-[KCl].....	57
Tabela 10 - Dados de fase selecionados para sistemas aquo-salinos considerados mais relevantes para inclusões fluidas aquosas.....	58
Tabela 11 – Comparação entre os dados obtidos por microtermometria para diferentes depósitos de minério de ferro do QF.....	61
Tabela 12 – Comparação entre as amostras FZ-01 e FZ-02.....	63

LISTA DE ABREVIATURAS

Δ – Desdobramento quadrupolar

δ – Deslocamento isomérico

ε – Deslocamento quadrupolar

Γ – Largura de linha à meia altura do (sub)espectro Mössbauer

σ = Magnetização de saturação

χ = Suscetibilidade magnética

af – Antiferromagnético.

Bhf – Campo hiperfino magnético

CDTN – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

DCB – Ditionito-Citrato-Bicarbonato de Sódio

DRX – Difração de Raios X

EM – Espectroscopia Mössbauer

eV – elétron-Volts

ff – Fracamente ferromagnético.

FRX - Fluorescência de Raios X

IF – Inclusões Fluidas

LNLS – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

QF – Quadrilátero Ferrífero

T_M – Transição de Morin

TQD – Tratamento Químico Diferencial

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	3
1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1 - Óxidos de Ferro.....	3
1.1.1. Magnetita.....	6
1.1.2. Hematita	7
1.2. Geologia do Quadrilátero Ferrífero	8
1.2.1. Complexo Fazendão	10
1.3. Inclusões Fluidas	12
1.4. Origem dos depósitos de ferro no Quadrilátero Ferrífero	15
1.5. Transformação dos óxidos de ferro: magnetita → hematita.....	17
1.6. Objetivos.....	18
CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL.....	19
1. Coleta e preparação das amostras.....	19
2. Metodologias.....	19
2.1. Análises Químicas	19
a) Fluorescência de Raios X.....	19
b) Determinação de Fe Total.....	19
c) Tratamento Químico Diferencial com Ditionito-Citrato-Bicarbonato de sódio.....	20
2.2. Medidas de Magnetização de Saturação e de Suscetibilidade Magnética.....	20
2.3. Difratomia de Raios X.....	21
2.3.1. Difratomia de Raios X com Fonte de Luz Síncrotron	22
2.3.2. Refinamento Rietveld.....	23
2.4. Espectroscopia Mössbauer	24
2.4.1. Parâmetros Mössbauer	27
2.4.1.1. Deslocamento Isomérico (δ).....	27
2.4.1.2. Deslocamento quadrupolar Elétrico (ΔE_Q).....	28
2.4.1.3. Campo Magnético Hiperfino (B_{hf}).....	28
2.4.1.4. Largura de linha (Γ).....	29
2.4.1.5. Área relativa (AR)	29
2.5. Microscopia e Microtermometria de Infravermelho	29
CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
3.1. Análises Químicas	35
3.1.1. Fluorescência de raios X e Fe total	35
3.2. Medida de magnetização de saturação e tratamento químico diferencial com DCB.....	36
3.2.1. Suscetibilidade Magnética.....	37
3.3. Difratomia de raios X.....	39
3.3.1-Difratomia de raios X com fonte de Luz Síncrotron	40
3.3.2. Refinamento Rietveld.....	43
3.4. Espectroscopia Mössbauer	47
3.5. Microscopia e Microtermometria no Infravermelho	53
CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
ANEXOS.....	74
1 – GLOSSÁRIO.....	74
2 – ESPECTRO MÖSSBAUER COM CAMPO APLICADO DE 8 T, A 10 K, PARA A AMOSTRA FZ-11.....	78

3 – ARTIGOS PUBLICADOS.....	79
4 - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....	82

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 - Óxidos de Ferro

Os óxidos de ferro compreendem um grupo de minerais que tem recebido, principalmente nos últimos 50 anos, uma atenção especial da comunidade científica nacional e internacional. Podem-se encontrar estudos sobre os óxidos de ferro nas mais diversas áreas do conhecimento, como Geologia, Pedologia, Engenharias, Química Ambiental, Geoquímica e até em Ciências Médicas, visto que nestas diferentes áreas do conhecimento aparecem estes minerais [1].

Os óxidos de ferro são encontrados em grande quantidade na natureza e são considerados os mais abundantes óxidos metálicos nos solos. Nestes, eles ocorrem em partículas muito pequenas e, por causa da sua natureza química e alta área superficial específica, atuam com eficiência na adsorção de agregados e a cimentação de outros componentes do solo. Outra característica importante nos óxidos de ferro é que, devido à substituição isomórfica do Fe por outros cátions metálicos, eles se tornam excelentes minerais para a recuperação de áreas degradadas pela contaminação natural ou antrópica de solos, sedimentos, águas superficiais e subterrâneas.

Ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, depois do Si, O e Al. Dentre os 15 óxidos de ferro (incluindo também os hidróxidos e os oxi-hidróxidos) identificados [2], 12 ocorrem naturalmente, porém somente oito são de interesse da ciência do solo, geologia e mineralogia, como visto na tabela 1.

Nos solos, os óxidos de ferro considerados como minerais primários (ou seja, aquele mineral cristalizado durante a formação da rocha) são a magnetita (Fe_3O_4) e a ilmenita (FeTiO_3). O Fe liberado por estes minerais primários pode seguir diferentes caminhos, dependendo das condições ambientais (pH, temperatura, umidade, composição da solução do solo, teor de matéria orgânica) e formar óxidos de ferro, inicialmente com baixo grau de cristalinidade. A hematita e a goethita são as principais formas de ocorrência de óxidos de ferro nos solos tropicais [3].

A estrutura básica de um óxido de ferro é de um octaedro, no qual cada átomo de ferro ($2+$ ou $3+$) é rodeado por seis O^{2-} ou por seis OH^- . A polimerização destes octaedros em arranjos compactos, em que essas unidades podem interagir por meio de

seus ápices, arestas ou faces, forma a estrutura cristalina de todos os minerais deste grupo.

Tabela 1 – Óxidos de Ferro e sua ocorrência

Óxidos	Ocorrência Natural em Solos
Hematita (α -Fe ₂ O ₃)	Sim
Magnetita (Fe ₃ O ₄)	Sim
Maghemita (γ -Fe ₂ O ₃)	Sim
β -Fe ₂ O ₃	
ε -Fe ₂ O ₃	
Wüstita (FeO)	
Hidróxidos e Oxidróxidos	Ocorrência Natural em Solos
Goethita (α -FeOOH)	Sim
Lepidocrocita (γ -FeOOH)	Sim
Akaganeita (β -FeOOH)	
Schwertmannita [Fe ₁₆ O ₁₆ (OH) _y (SO ₄) ₂ .nH ₂ O]	Sim
Feroxita (δ' -FeOOH)	
Ferrihidrita (Fe ₅ HO ₈ .4H ₂ O)	Sim
Bernalita [Fe(OH) ₃]	
Fe(OH) ₂	
“Green Rusts” – (Fe ²⁺ , Mg) ₆ Fe ³⁺ ₂ (OH) ₁₈ .4H ₂ O	Sim

A característica comum entre todos os óxidos de ferro é a presença de uma distância interatômica Fe-Fe, comuns entre dois octaedros compartilhados, que varia de 0,288 a 0,289 nm para ligações com faces, de 0,295 a 0,328 nm para ligações com arestas, e de 0,339 a 0,371 nm, para ligações com ápices comuns (Figura 1). A magnetita e a maghemita também incluem Fe em coordenação tetraedral.

A composição química (Fe, O, H) associada às características da estrutura dos óxidos de ferro determina que esses minerais apresentem densidade elevada, cor característica de cada espécie mineral, dureza intermediária entre as espécies minerais, caráter magnético em virtude da presença de Fe em sua estrutura e baixa solubilidade.

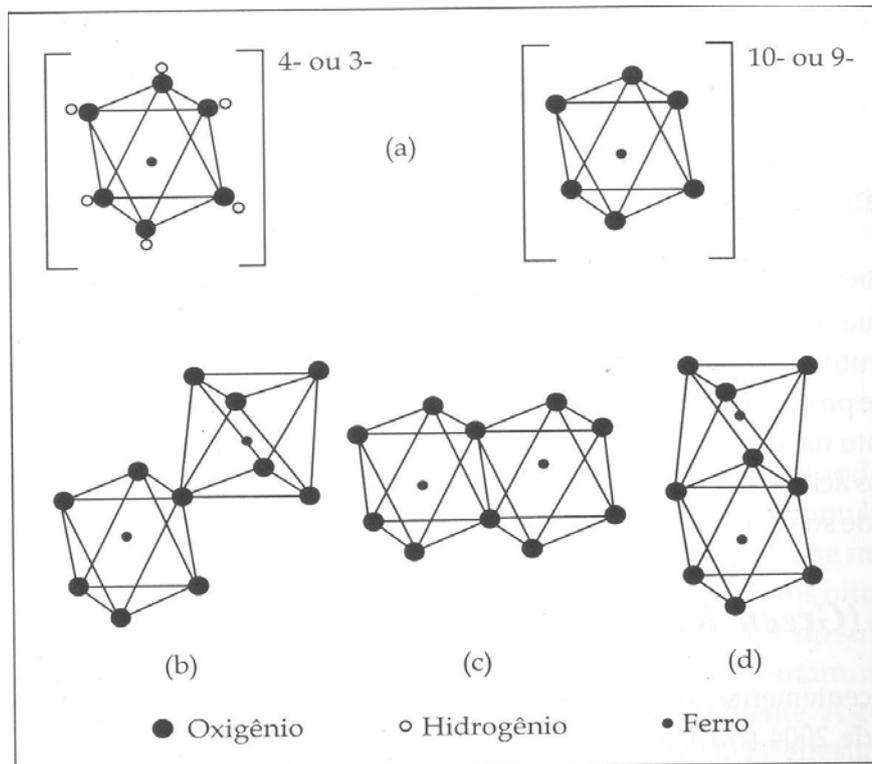


Figura 1 – Representação do octaedro de ferro (a) e sua polimerização pelo ápice (b), aresta (c) e face (d)

O ferro é o único elemento entre os nove principais da crosta terrestre que tem um momento magnético, que surge pela adição do impulso angular de elétrons não pareados e o impulso angular orbital. E nos minerais, esse magnetismo está associado com a quantidade de ferro presente na sua estrutura. O magnetismo é uma propriedade importante dos materiais e o ferro possui uma característica importante para a ocorrência desse fenômeno: possui orbitais 3d incompletos. A transição dos elétrons entre os orbitais do elemento Fe determina a presença de características magnéticas nos minerais que o contem. De acordo com o tipo de magnetismo que apresenta um mineral na presença de um campo magnético externo, podem-se diferenciar cinco tipos de comportamentos magnéticos atuante nos materiais. Nos principais óxidos de ferro, pode-se identificar três desses comportamentos: ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo. Esses três tipos serão descritos a seguir.

- *Ferromagnetismo*: ocorre em substâncias puras (Fe, Co, Ni), em que cada átomo comporta-se como único ímã. A exposição a um campo magnético alinha todos os momentos magnéticos de forma que a magnetização é o somatório da adição de momentos magnéticos associados com cada elétron em cada átomo do metal [1] (Figura 2a).

- *Antiferromagnetismo*: apresenta momento magnético atômico adjacente, alinhado em direções opostas, de forma que a magnetização total líquida do material é positiva ou zero, como observado na hematita e na goethita [1] (Figura 2b).

- *Ferrimagnetismo*: substâncias ferrimagnéticas, como a magnetita e a maghemita, possuem sítios catiônicos divididos em duas subredes vizinhas mais próximas, como sítios T (coordenação tetraédrica) e M (coordenação octaédrica), da estrutura do espinélio [1] (Figura 2c).

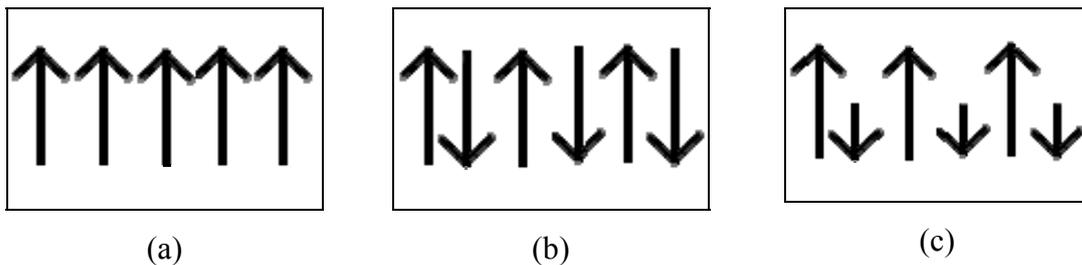


Figura 2 – Ordens (a) ferromagnética; (b) antiferromagnética; (c) ferrimagnética. Cada seta representa um íon magnético.

Os óxidos de ferro, que serão descritos a seguir, são os mais comuns, nos sistemas estudados, e as descrições são, essencialmente, as que foram usadas para caracterizar as amostras.

1.1.1. Magnetita

A magnetita é um mineral primário, ou seja, participa como constituinte de associações mineralógicas de diferentes tipos de rochas, sendo, porém mais abundante nas máficas, onde tem origem autigênica [4]. Diferentemente dos outros óxidos de ferro, a magnetita apresenta Fe^{2+} e Fe^{3+} em sua constituição química. Pertence ao grupo dos espinélios [cátions de Fe distribuem-se em sítios tetraedrais e octaedrais, numa estrutura do tipo $(\text{A}^{2+})_1(\text{B}^{3+})_2\text{O}_4$], porém sua estrutura é de um espinélio invertido onde o Fe^{3+} ocupa o sítio tetraédrico e o Fe^{2+} juntamente com o Fe^{3+} remanescente ocupa o sítio octaédrico, levando a fórmula química $(\text{Fe}^{3+})_1(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ [1]. A célula unitária cúbica possui dimensão $a_0 = 0,839$ nm, que pode variar com a presença de cátions na estrutura cristalina para substituir o Fe e o grupo espacial é o $Fd3m$.

A magnetita sofre uma transição de fase cristalográfica a baixa temperatura conhecida como transição de Verwey (T_V). A alta condutividade elétrica da magnetita acima da temperatura de transição é devido à rápida transferência de elétrons entre os íons $\{\text{Fe}^{3+}\}$ e os íons $\{\text{Fe}^{2+}\}$ 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+} . Entretanto, ainda não se sabe ao certo se essa transição cristalográfica que ocorre na T_V ocorre da simetria cúbica para a ortorrômbica ou de cúbica para monoclínica [5].

1.1.2. Hematita

A hematita é o segundo óxido de ferro mais encontrado na natureza, sendo comum em solos e rochas sedimentares, metamórficas e magmáticas. Sua designação é proveniente do grego *Haimatites*, cor de sangue, numa alusão à coloração vermelha intensa do pó desse mineral. Sua cor, no entanto, varia de acordo com o tamanho de partículas, indo do vermelho vívido até o violeta e cinza. Hematitas formam minerais macrocristalinos, utilizados inclusive na confecção de jóias e ornamentos. É muito comum na região tropical e intertropical quente e úmido, acumulando em solos de drenagem livre, geralmente, presentes nas posições mais estáveis do relevo (plano a suave ondulado) derivados de diferentes materiais de origem. Sua estrutura é do tipo EHC (empacotamento hexagonal compacto), o grupo espacial é o $R3(-)c$, com $a_0 = 0,5034$ nm e $c_0 = 1,3752$ nm, representada por um arranjo compacto de 18 átomos de O associados ao longo das faces (001), com íons Fe^{3+} ocupando $2/3$ dos sítios octaedros. Cada octaedro FeO_6 compartilha suas arestas com outros três octaedros, no mesmo plano, e uma face é comum com um octaedro no plano adjacente [1].

A hematita é antiferromagnética, com fraco ferromagnetismo induzido pelas direções dos spins nos elétrons desemparelhados dos átomos de Fe. A mudança do estado fracamente ferromagnético (*ff*) da hematita (magnetização de saturação à temperatura do ambiente, $\sigma_s = 0,4 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), a $T > 260$ K, em que os spins encontram-se ligeiramente declinados, em relação ao plano basal (111), da célula unitária romboédrica, para antiferromagnético (*af*) puro, a $T < 260$ K, com os spins paralelos à direção [111], é conhecida como transição de Morin (T_M) [6]. Essa transição de primeira-ordem é prontamente observada no espectro Mössbauer pela mudança do sinal da interação quadrupolar. No estado *af*, o ângulo ($\theta\varepsilon$) entre o campo hiperfino e o eixo principal do gradiente de campo elétrico corresponde a $\theta\varepsilon = 0$, e $\varepsilon \approx + 0,4 \text{ mm s}^{-1}$; no estado *ff*, $\theta\varepsilon = 90^\circ$, e $\varepsilon \approx -0,2 \text{ mm s}^{-1}$ [7]. Defeitos estruturais, pequenos tamanhos de partículas e substituição isomórfica do Fe^{3+} por outros cátions diminuem a temperatura de Morin (T_M) ou, eventualmente, suprime a referida transição.

As reservas mundiais de minério de ferro são da ordem de 340 bilhões de toneladas, sendo que a Ucrânia possui cerca de 20% dessas reservas, seguida por Austrália e, em quinto lugar, Brasil (com aproximadamente 10% das reservas mundiais). As reservas brasileiras são distribuídas entre Minas Gerais (63,1%), Pará (18%) e Mato Grosso do Sul (17,2%). Os altos teores de ferro no minério brasileiro levam o país a ocupar um lugar de destaque no cenário mundial em termos de ferro contido o minério [8].

1.2. Geologia do Quadrilátero Ferrífero

O Quadrilátero Ferrífero se estende por uma área de aproximadamente 7.000 km², na porção central do Estado de Minas Gerais e representa uma região geologicamente importante do Pré-Cambriano brasileiro, devido a suas imensas riquezas minerais, principalmente ouro, ferro, manganês e topázio [9].

As unidades litoestratigráficas que compõem o Quadrilátero Ferrífero são: Embasamento Cristalino (ou Complexo Granito-Gnáissico), Supergrupo Rio das Velhas, Supergrupo Minas e Grupo Itacolomi, como observado na Figura 3. As minas de ferro a céu aberto distribuem-se ao longo das ocorrências do Supergrupo Minas, em todo o Quadrilátero [10].

O *Embasamento Cristalino* está relacionado ao Arqueano e é constituído por complexos gnáissicos metamórficos denominados de Complexo Bonfim e Complexo Moeda (a Oeste da Serra da Moeda), Complexo Congonhas (a Sudoeste do Quadrilátero Ferrífero), Complexo Santa Rita (a Sudoeste da Serra de Ouro Branco), Complexo Caeté (a Leste da cidade de Caeté), Complexo de Belo Horizonte (situado ao Norte da Serra do Curral) e Complexo de Santa Bárbara (a Leste da Serra do Caraça). O Complexo do Bação encontra-se no centro do Quadrilátero Ferrífero. O *Supergrupo Rio das Velhas*, também de idade arqueana, é constituído por rochas vulcânicas (principalmente basaltos) e sedimentares e é dividido em dois grupos, o grupo Nova Lima e o grupo Maquiné. O *Supergrupo Minas*, de idade proterozóica, foi depositado em uma bacia com sedimentação marinha, com formação de arenitos, conglomerados, pelitos, rochas carbonáticas (dolomitos) e formação ferrífera bandada e é constituído de quatro grupos: Caraça, Itabira, Piracicaba e Sabará. Finalmente, houve a sedimentação do *Grupo Itacolomi*, ainda no Proterozóico, com arenitos, conglomerados e pelitos [9].

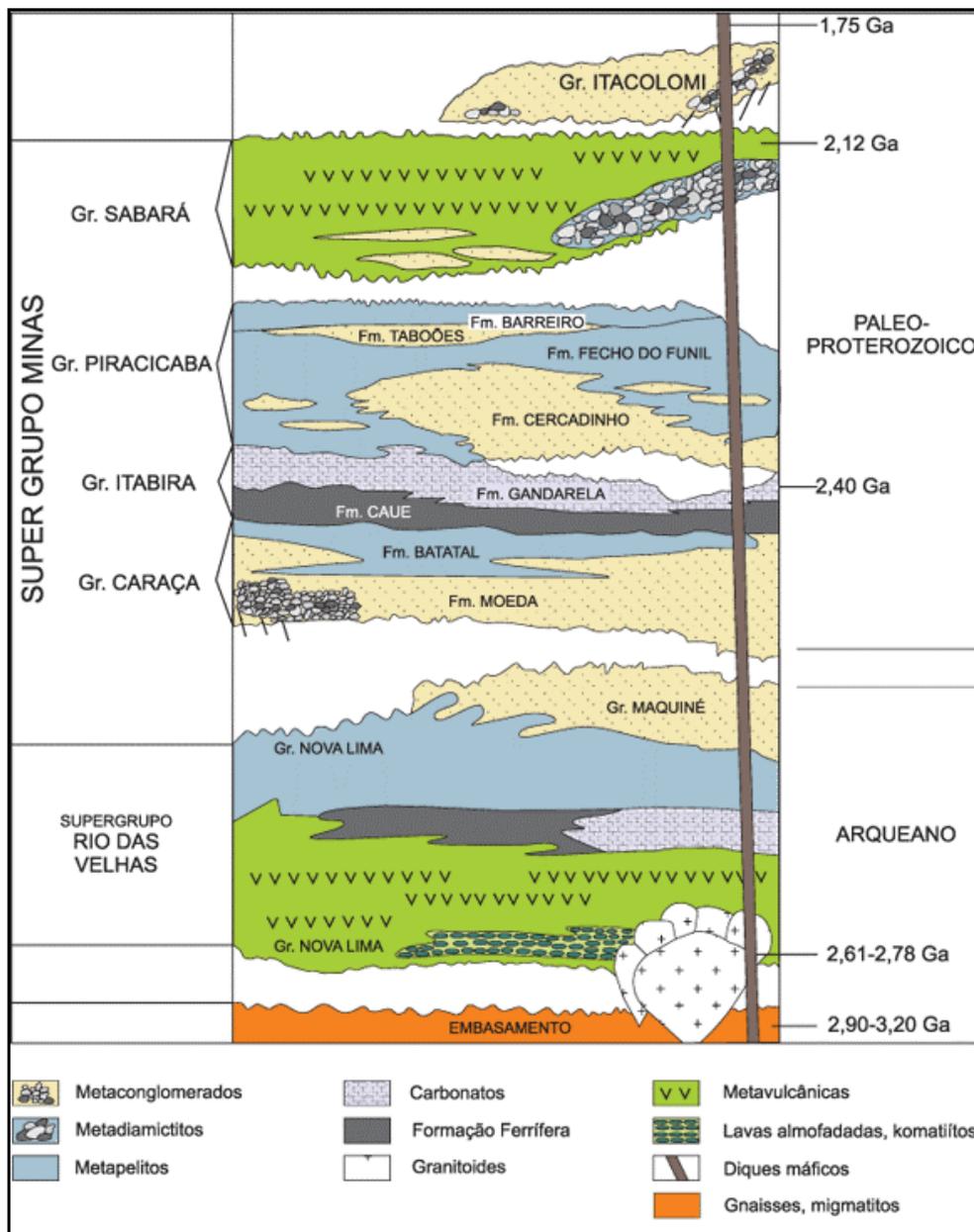


Figura 3 - Coluna estratigráfica proposta para o Quadrilátero Ferrífero, modificada [11]

A seqüência mais espessa de formações ferríferas bandadas, com corpos de minério de alto teor economicamente exploráveis, pertence ao Grupo Itabira constituído por itabiritos, dolomitos e metapelitos [12]. A composição da seqüência itabirítica no Quadrilátero Ferrífero é relativamente monótona, sendo hematita o óxido predominante, sob diferentes formas (martita, hematita granoblástica e especularita), sob diferentes condições de gênese, e com clara relação com o grau de metamorfismo e deformação [13]. Itabiritos são formações ferríferas metamórficas e fortemente oxidadas apresentando descontinuamente corpos de minérios de alto teor, de morfologia mais ou

menos lenticular e dimensões variáveis desde alguns decímetros até centenas de metros [12]. Os itabiritos podem apresentar-se duros a friáveis, com diferentes graus de enriquecimento dependendo da atuação de processos supergênicos [14]. Os corpos de alto teor são quimicamente mais homogêneos e constituídos quase inteiramente de óxidos de ferro. Os teores em Fe podem atingir valores superiores [14]. Na tabela 2 é mostrada a mineralogia dos diferentes tipos composicionais da formação ferrífera que são encontrados no Quadrilátero Ferrífero.

Tabela 2 – Mineralogia dos diferentes tipos composicionais de formações ferríferas encontradas no Quadrilátero Ferrífero

Tipo da Formação Ferrífera	Principais componentes mineralógicos
Itabirito comum	Hematita, martita, kenomagnetita, quartzo
Itabirito dolomítico	Martita, hematita, kenomagnetita, dolomita ferroana
Itabirito anfíbolítico	Martita, hematita, kenomagnetita, maghemita, grunerita-cummingtonita, tremolita, actinolita, quartzo
Filito piritoso	Pirita, matéria carbonosa

1.2.1. Complexo Fazendão

As amostras estudadas são da mina de São Luis, Complexo Fazendão. Esta mina encontra-se localizada na borda leste do Quadrilátero Ferrífero, ao norte da mina de Alegria, nas proximidades da cidade de Catas Altas (coordenadas geográficas 20° 07' - 51.71''S 43° 25' - 00.09''W). O complexo Fazendão é constituído por três minas denominadas São Luis (Figura 4), Tamanduá e Almas. Encontra-se em operação as minas de São Luis e a de Tamanduá. A mina de São Luis possui 184,61 ha, a mina de Tamanduá 29 ha e a mina das Almas 10 ha [15].



Figura 4 – Foto da mina de São Luis, Complexo Fazendão

A cidade de Catas Altas está localizada a 745 m de altitude, na Serra do Caraça e fica a apenas 130 km de Belo Horizonte (Figura 5). Os municípios limítrofes são Mariana, Alvinópolis e Santa Bárbara, a quem pertenceu até 1995, quando foi emancipada. O clima é o tropical de altitude e a mineração de ferro é a principal atividade econômica da cidade [16].

A mina de São Luis é formada basicamente por itabirito friável, duro e pulverulento, e secundariamente por corpos de minério de alto teor, duro e xistoso, mas a maior parte do minério lavrado corresponde a itabirito friável, intemperizado.



Figura 5 – Mapa rodoviário com localização da cidade de Catas Altas [16]

1.3. Inclusões Fluidas

Para se compreender a gênese de um depósito mineral é importante estudar os fluidos que o formaram, de maneira a conhecer a pressão e temperatura de formação deste depósito. Tal estudo é feito através das inclusões fluidas (IF), que são porções de fluidos que permaneceram inclusos nos minerais, em microcavidades, após sua formação [17]. O estudo das inclusões em minerais tem grande importância, pois permite determinar várias condições físico-químicas que atuaram durante a cristalização ou recristalização do mineral que as contém, ou mesmo em eventos metamórficos posteriores à formação dos minerais. A maioria das inclusões fluidas são menores que 0,1 mm (100 μm) sendo que o tamanho usualmente encontrado está entre 2 e 20 μm . O conhecimento da existência e o estudo de inclusões fluidas não são recentes. Na primeira metade do século XIX, ocorreram as primeiras tentativas de análises dos fluidos das inclusões. Em 1858, H.C. Sorby publicou um extenso artigo, com numerosas observações e interpretações sobre inclusões fluidas [18] e propôs que as bolhas presentes nos fluidos, da maioria das inclusões, eram resultado da contração diferencial do líquido e do mineral hospedeiro, durante o resfriamento, a partir de uma temperatura mais elevada de aprisionamento até a temperatura do ambiente de observação. Assim, se o processo pudesse ser invertido, aquecendo-se a inclusão, poder-se-ia chegar à temperatura de formação da inclusão no momento da homogeneização do fluido.

O estudo das inclusões fluidas é aplicável a diversos problemas geológicos e de áreas afins [19]. Algumas das aplicações mais comuns são:

- Estudo metalogenético de depósitos minerais;
- Gênese de depósitos de gemas e na distinção entre pedras naturais e sintéticas;
- Prospecção e exploração de petróleo;
- Estudo de migração de fluidos;
- Avaliação da segurança de locais, para instalação de reatores nucleares e repositórios de rejeitos do material radioativo usado;
- No estudo da evolução da atmosfera e paleoclimatologia.

As inclusões são classificadas de acordo com sua paragénese, ou seja, sua formação e também de acordo com o número de fases presentes. De acordo com a paragenética, as inclusões podem ser classificadas como [19]:

- *Primárias* que são aquelas formadas ainda durante o crescimento do mineral, ocorrendo isoladas e distante de outras inclusões (Figura 6, representada pela letra P).
- *Secundárias* são aquelas que foram formadas após o crescimento do cristal, devido a esforços diversos que levam a fraturas, que podem aprisionar fluidos tardios. Essas inclusões ocorrem como grupos planares, delineando fraturas fechadas, com forma lisa, fina ou irregular (Figura 6 representada pela letra S).
- *Pseudo-secundárias* são aquelas formadas pela cicatrização de fraturas que se desenvolveram ainda durante o crescimento do mineral. Sua ocorrência segue as fraturas que terminam em uma zona de crescimento (Figura 6, representada pela letra PS).
- *Associações de inclusões fluidas* que são um grupo de inclusões que foram todas aprisionadas, em aproximadamente à mesma temperatura e pressão e com fluidos que possuem a mesma composição (Figura 7) [20].

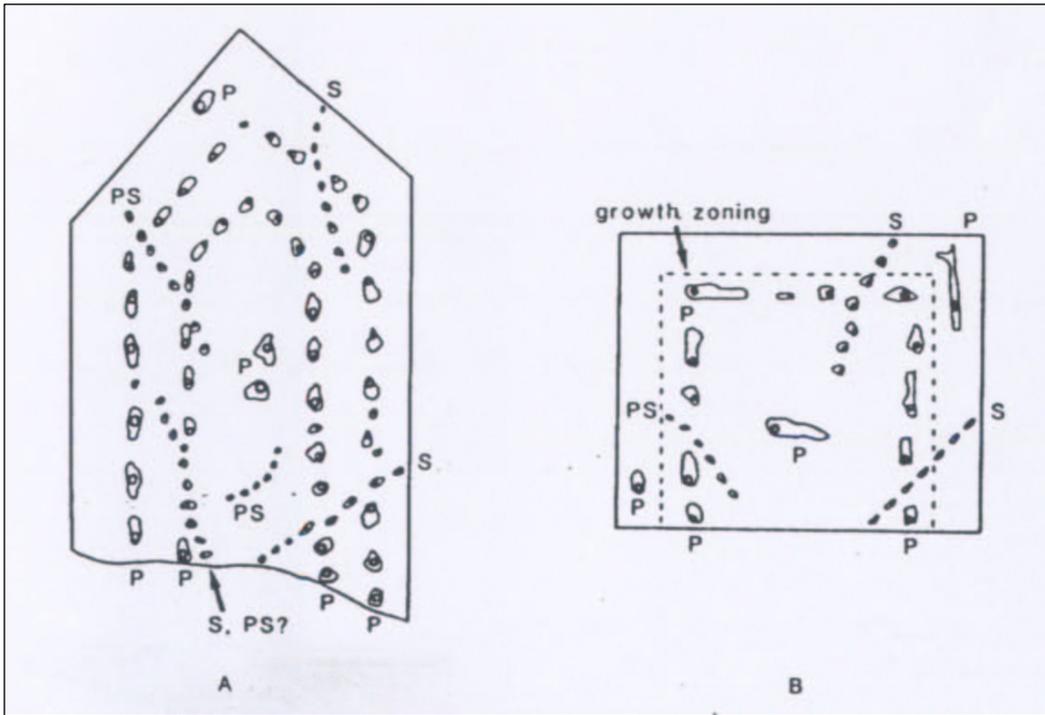


Figura 6 - Distribuição de inclusões fluidas no quartzo (A) e na fluorita (B)

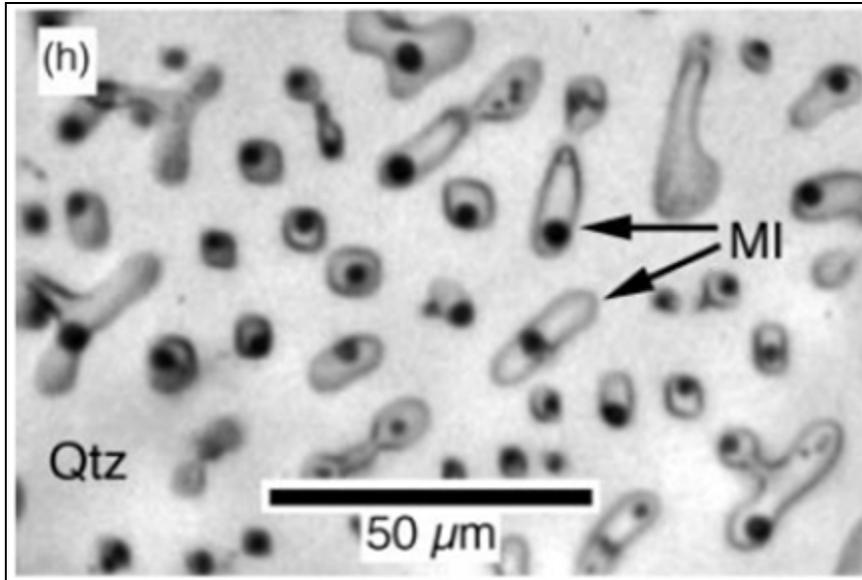


Figura 7 – Plano com associação de inclusões fluidas ao longo de uma fratura no núcleo de quartzo [21]

Em relação ao número de fases presentes, as inclusões fluidas são classificadas como [17]:

- *Monofásicas*: apresenta somente uma fase gasosa ou líquida;

- *Bifásicas*: apresenta duas fases, podendo ser líquida + gasosa, líquida + sólida, sólida + gasosa ou dois líquidos imiscíveis
- *Trifásicas*: está presente três fases distintas que podem ser duas líquidas + uma gasosa ou uma líquida + uma gasosa + uma sólida
- *Polifásicas ou multifásicas*: apresenta quatro ou mais fases distintas.

As substâncias gasosas mais comuns em IF são H₂O (vapor), CO₂, CO, CH₄, N₂, SO₂, H₂S e H₂. Na fase líquida, predomina H₂O, mas pode-se encontrar também CO₂ líquido. Essa fase líquida, na maioria das vezes, é uma solução salina de composições variadas, podendo conter Ca, Mg, Fe, Mn, Li, K etc [17, 19, 22]. As fases sólidas podem ocorrer sob inúmeras formas químicas; as mais comuns são NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, FeCl₂ etc. Sulfatos e carbonatos também não são raros, dependendo do ambiente que está sendo estudado. A fase sólida também pode ser constituída por minerais aprisionados durante a formação da inclusão.

1.4. Origem dos depósitos de ferro no Quadrilátero Ferrífero

A origem dos corpos de minério de alto teor (Fe > 64%) ainda não é bem definida. Os principais focos da discussão são a origem singenética x epigenética, a origem das soluções mineralizantes nos modelos epigenéticos e os processos que estão envolvidos na mineralização [12, 23].

Evoca-se a combinação de processos hipogênicos (do Proterozóico) e supergênicos (Recente) para explicar a formação dos corpos gigantes de minérios de alto teor do QF. Três estágios de enriquecimento hipogênico ocorreram durante a orogênese transamazônica (2,1-2,0a) [24]. Os dois primeiros estão bem preservados no domínio ocidental (baixa deformação). Durante o primeiro estágio, fluidos metamórficos lixiviaram sílica e carbonatos e, em menor proporção, mobilizaram ferro, resultando na formação de corpos maciços de magnetita, veios de óxidos de ferro e corpos de itabirito rico. O segundo estágio de formação do minério é caracterizado pela substituição e oxidação da magnetita por hematita (martita) e formação de hematita. Uma terceira fase hipogênica está associada a cavalgamentos que dominam a estrutura tectônica do domínio oriental do QF. Durante essa fase desenvolvem-se cristais sindeformacionais de specularita, além de hematita tabular associada a veios de quartzo. Essa geração é especialmente abundante em depósitos como Conceição, Fazendão e Andrade [24].

Para minérios de alto-teor do depósito de Conceição, no setor leste do Quadrilátero Ferrífero, onde foram encontrados dois tipos de minérios, um duro massivo, com corpos parcialmente concordantes e um tabular, com corpos xistosos controlado por zonas de cisalhamento, a mineralização desenvolvida em vários estágios recorrentes, com a participação de fluidos de diferentes características e origens, inclui os processos hipogênicos e supergênicos [25]. A hematita foi formada a partir da martita seguida da oxidação da magnetita. O crescimento da especularita é o último estágio da mineralização; fluidos altamente salinos e de alta temperatura ajudaram na deformação, por facilitarem o deslizamento basal da hematita, formando os cristais em placas da especularita. Neste caso, SiO_2 pode ter sido lixiviada por esses fluidos.

No depósito de Águas Claras (centro-norte do Quadrilátero Ferrífero) foram identificados dois tipos de minério de alto-teor: um macio e duro. Ambos são formados essencialmente de hematita pura e bem cristalizada [26]. A origem do depósito envolve os processos hipogênico e supergênico. A ocorrência do minério de alto-teor duro, massivo dentro do itabirito dolomítico novo é evidência de sua origem hipogênica. Características mineralógicas e geoquímicas do minério de alto-teor macio indicam que ele foi formado pela lixiviação da dolomita de itabiritos dolomíticos por água meteórica (origem supergênica). Comparando os corpos de minério das minas de Águas Claras, Tamanduá e Capão Xavier percebe-se que a composição original do protominério itabirítico desempenha um papel importante na gênese dos minérios macios de alto e baixo-teor no Quadrilátero Ferrífero.

Na parte oeste do Quadrilátero Ferrífero, a observação das microestruturas permitiu concluir que a magnetita teve uma forte influência no comportamento mecânico das formações ferríferas, antes de sua oxidação e transformação em hematita [13]. Para explicar a formação da especularita ou porque a hematita cresce como placas, duas hipóteses podem ser consideradas. A primeira explica a formação da especularita pelo processo de solução-precipitação associado com a oxidação da magnetita (martitização) durante o metamorfismo. A oxidação da magnetita a kenomagnetita e martita começa ao longo do plano $\{111\}$ seguido pelo fluido de penetração e dissolução do Fe^{2+} , sendo que este reage com oxigênio e precipita como especularita em sítios oxidados da magnetita paralelos a foliação. A transformação progressiva e precipitação conduzem para uma foliação penetrativa definindo as placas de especularita. A segunda hipótese associa a especularita com a deformação plástica do cristal de hematita por deslocamento no plano basal, seguido pela recristalização e crescimento do grão

anisotrópico dirigido pela diferença da energia de deformação entre os cristais deformados.

Encontra-se também na porção oeste do Quadrilátero Ferrífero, na mina de Tamanduá, que a magnetita encontra-se totalmente martitizada, gerando grãos de martita subédrica, os quais através do metamorfismo e deformação se transformam em hematita tabular. Próximo a zona de cisalhamento, a martita subédrica é total ou parcialmente transformada para hematita tabular, enquanto que a hematita tabular se transforma localmente em specularita [27].

1.5. Transformação dos óxidos de ferro: magnetita → hematita

A maioria dos estudos sobre a transformação da magnetita em hematita é focado nos processos de enriquecimento supergênico na formação dos depósitos de ferro. Esses processos compreendem sucessivas oxidações da magnetita envolvendo a formação de fases metaestáveis, tais como a maghemita e a kenomagnetita (magnetita deficiente em cátions) [28].

Alguns estudos sugerem que a magnetita é oxidada e a hematita precipitada durante a deformação. Entretanto, evidências para esses processos raramente são preservadas nestas rochas, pois a microestrutura muitas vezes reflete somente o estágio final da história da rocha. A oxidação da magnetita em hematita durante a deformação e o metamorfismo é de alguma forma parecida com a que acontece no intemperismo, onde ocorre a formação de uma fase metaestável e de goethita [28]. Entretanto, durante a deformação e o metamorfismo de formações bandadas na presença de fluidos intergranulares ricos em água, a magnetita oxida diretamente a hematita sem formar (ou pelo menos, não preservando) nenhuma fase metaestável, como a maghemita [28].

Em outros trabalhos, podemos perceber que existem variações nos processos de transformação da magnetita em hematita, dependendo do ambiente, como por exemplo, em esteatito [29] e também em um perfil de solo derivado de itabirito [30], a oxidação da magnetita leva a formação de um intermediário, a maghemita. Em outro trabalho com esteatito [31], observa-se que a magnetita é quase estequiométrica e está bem cristalizada e é transformada em hematita durante a pedogênese, através da oxidação progressiva da estrutura Fe^{2+} a Fe^{3+} , em vias mineralogênicas bem diferentes do observado em sistemas máficos, onde a transformação da magnetita altamente substituída em hematita ocorre via formação de maghemita. A transformação da magnetita em hematita também é dependente da temperatura [32], já que em altas

temperaturas (acima de 600°C) a transformação sempre leva a formação direta em hematita. Em temperaturas mais baixas, no entanto, o produto da oxidação da magnetita depende da sua origem. Em magnetitas naturais, quando oxidada entre 200°C e 500°C, o produto final são grãos constituídos de um núcleo preservado de magnetita, com a superfície coberta com camadas protetoras de hematita [32].

1.6. Objetivos

O presente trabalho buscou contribuir à elucidação dos passos químicos e cristalográficos fundamentais, dos processos de formação e de transformação de óxidos de ferro na mina de Fazendão, no setor leste do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Para tal, seguiram-se os seguintes objetivos:

- Caracterização química dos fluidos formadores da mineralização de ferro, na mina de Fazendão.
- Contribuição para elucidar os mecanismos químicos de transformação mineralógica de óxidos de ferro, em processos envolvendo hematita.
- Caracterização e identificação de detalhes da estrutura cristalográfica da hematita de diversas origens, da mina em foco.
- Correlacionar os modelos de transformação com composição química e origem da hematita.

A metodologia utilizada na realização deste trabalho é descrita no próximo capítulo.

CAPÍTULO 2 – PARTE EXPERIMENTAL

1. Coleta e preparação das amostras

Foram coletadas nove amostras da mina São Luis, Complexo Fazendão, em março de 2006 (FZ-01 a FZ-06 e FZ-10 a FZ-12). A mina é a céu aberto e os pontos de coleta foram na parte da mina denominada de São Luiz, com coordenadas geográficas 20° 07' - 51.71''S e 43° 25' - 00.09''W.

As amostras foram secas ao ar e depois desagregadas com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e passadas em peneira de 80 malhas (80 mesh), de maneira a ficar o mais homogênea possível. A partir dessa etapa foram realizadas todas as caracterizações das amostras.

2. Metodologias

2.1. Análises Químicas

a) Fluorescência de Raios X

Uma das primeiras análises a serem realizadas foi a Fluorescência de Raios X para a determinação dos componentes da amostra. Neste caso, foram determinados os elementos maiores e esta análise foi realizada no Laboratório de Análises Químicas – CDTN, em um equipamento da SHIMADZU, modelo EDX-720, em vácuo, com colimador de 10 mm. Foram usados cerca de 3,0g de cada amostra seca, sem nenhum tratamento e como referência uma curva de ferro padrão certificada (IPT).

b) Determinação de Fe Total

A determinação de Fe total foi realizada por volumetria de oxirredução, utilizando a técnica de Dicromatometria. O dicromato de potássio é um padrão primário e a sua solução é estável, não se decompondo sob ebulição com ácido clorídrico, sulfúrico ou perclórico. A principal aplicação da dicromatometria é a determinação de ferro em minério. O método se baseia na titulação do ferro (III) a ferro (II) com a solução de dicromato:



Uma das vantagens da determinação dicromatométrica de ferro é a não interferência de quantidades moderadas de íon cloreto [33].

Inicialmente, para a digestão da amostra foram pesados, aproximadamente, 0,2 g de cada amostra, em triplicata, transferindo-se para um erlenmeyer. Adicionou-se

algumas gotas de SnCl_2 e cerca de 10 mL de HCl concentrado, aquecendo até a completa solubilização da amostra. Transferiu-se para um balão de 100,00 mL, completou-se o volume e homogeneizou-se a solução. Em seguida, retirou-se uma alíquota de 10,00 mL, em triplicata e transferiu-se para um erlenmeyer. A solução foi aquecida até próximo a ebulição. Adicionou-se, sob agitação, gotas de solução de SnCl_2 6% até descoloração da solução. Ao retirar a solução do aquecimento, resfriou-a em água corrente até a temperatura do ambiente. Adicionou-se, também sob agitação, 5,00 mL de H_2SO_4 (1:5), 2,50 mL de H_3PO_4 concentrado, 30,00 mL de água destilada e 5,00 mL de HgCl_2 5%. Adicionou-se de 8 a 10 gotas de difenilaminossulfonato de bário e titulou-se com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0016 mol/L [33].

c) Tratamento Químico Diferencial com Ditionito-Citrato-Bicarbonato de sódio

Este tratamento destina-se a remoção dos óxidos de ferro amorfo e cristalino e a concentrar os minerais silicatados presentes [34, 35]. Foram pesados cerca de 0,3 g da amostra e transferidos para um tubo de propileno de centrífuga de 100mL, adicionado cerca de 0,2 g de ditionito de sódio, 30 mL de tampão citrato de sódio (0,3M)/bicarbonato de sódio (1M) 8:1. Após a homogeneização da mistura, a mesma foi mantida em banho-maria por 15 minutos a temperatura de 75-80°C, sob agitação intermitente, para completa digestão. Em seguida a solução foi centrifugada por 5 minutos (2000-2500rpm). O sobrenadante foi retirado. Para a amostra que ainda mantinha a coloração marrom ou vermelha, o procedimento foi repetido. O resíduo foi transferido para uma placa de Petri e seco a 110°C, em estufa, durante 24h. O procedimento foi repetido seis vezes até não apresentar mais coloração avermelhada da amostra.

2.2. Medidas de Magnetização de Saturação e de Suscetibilidade Magnética

A magnetização de saturação (σ) reflete principalmente a presença de magnetita ($\sigma \approx 90 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) e maghemita ($20 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1} < \sigma < 60 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) no solo. Hematita tem magnetização de saturação muito menor ($0,2 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1} < \sigma < 0,5 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), enquanto goethita tem magnetização nula. Amplas variações de magnetização acontecem quando esses materiais sofrem substituição isomórfica do ferro por outros elementos como alumínio, titânio, magnésio etc, por alteração da estrutura de spin [36].

As medidas de magnetização de saturação foram feitas usando-se um magnetômetro portátil [35], com um campo magnético fixo de 0,3 tesla, produzido por um ímã permanente em configuração de “cilindro de Halbach”, construído de uma liga polimerizada de Nd-Fe-B. A amostra, em tubo plástico semitranslúcido, é deixada passar na cavidade do cilindro e o sinal de tensão elétrica, induzida nas bobinas coletoras, é analisado por um circuito eletrônico digital. O valor do momento de dipolo magnético correspondente, da amostra, é apresentado em visor de cristal líquido, diretamente em unidades consistentes com o Sistema Internacional, $\mu\text{J T}^{-1}$. Conhecendo-se a massa da amostra, a magnetização é deduzida.

Para a determinação da magnetização de saturação das amostras, pesou-se aproximadamente 0,0250 g de níquel metálico, utilizado como padrão ($\sigma = 55 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), e aproximadamente, 0,1000 g das amostras. Foram feitas 30 leituras do padrão e das amostras para assegurar-se da reprodutibilidade dos resultados. Utilizando-se o valor médio das 30 leituras, calculou-se a magnetização de saturação das amostras, de acordo com as equações 1 e 2.

$$\sigma / \text{J T}^{-1} \text{ kg}^{-1} = \frac{\text{leitura} / \mu\text{J T}^{-1}}{\text{massa} / \text{mg}} \times f_{\text{correção}} \quad \text{Eq. 1}$$

$$f_{\text{correção}} = \frac{55 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}}{\sigma_{(\text{exp})\text{niquel}}} \quad \text{Eq. 2}$$

A suscetibilidade magnética (χ) é uma das mais importantes grandezas físicas que podemos medir experimentalmente no que se refere às propriedades físicas de materiais magnéticos. Em particular, sua determinação pode revelar características tais como a ocorrência de transições de fase de natureza variada, ou a existência de estados com ordenamento magnético, com ou sem magnetização resultante [37]. A medida de suscetibilidade magnética (nas frequências de corrente alternada de 100 Hz e 10000 Hz, sob campo de 10 Oe) e magnetização a 298 K no valor de campo externo máximo de 50 kOe foram realizadas no Departamento de Física, da UFES.

2.3. Difratomia de Raios X

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicação em diversos campos do conhecimento, mais particularmente em ciência de materiais, engenharias, química e geociências [38,39].

A difração de raios X pelos cristais resulta de um processo em que os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos sem mudança de comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por dispersão só quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), são satisfeitas [40]. A difração resultante de um cristal, compreendendo posições e intensidades das linhas de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não só à identificação como também ao estudo de sua estrutura.

2.3.1. Difratometria de Raios X com Fonte de Luz Síncrotron

O Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), instalado em Campinas (SP) é o único deste gênero existente no Hemisfério Sul. Desde 1997, centenas de pesquisadores, do Brasil e do exterior, utilizam a fonte brasileira de luz síncrotron para fazer pesquisas que visam o desenvolvimento de novos materiais de alto desempenho, bem como adquirir mais conhecimento sobre outros materiais.

A luz síncrotron é emitida por elétrons altamente energéticos que circulam em um acelerador circular ou anel de armazenamento. Quando partículas carregadas, como os elétrons, mudam de direção (ou são aceleradas), elas emitem ondas eletromagnéticas, ou luz. Esta emissão é particularmente intensa e focalizada quando os elétrons têm energias muito altas, tais que suas velocidades são muito próximas da velocidade da luz. No caso do LNLS, os elétrons possuem uma energia de 1,37 bilhões de eV. Para produzir estes elétrons, utiliza-se um canhão eletrostático, onde os elétrons são gerados e pré-acelerados à energia de 80 mil eV, e um acelerador linear (LINAC), onde eles são acelerados até atingir a energia de 120 milhões de eV. Eles são transportados para um acelerador circular intermediário, o síncrotron injetor, onde adquirem a energia de 500 milhões de eV. Finalmente, eles são transportados para o anel de armazenamento onde, primeiro, são acelerados até atingir a energia final de 1,37 bilhões de eV e ficam então armazenados por várias horas (tempo de vida típico de 14 horas) [41]. Este anel é, na verdade, um poliedro, formado por seis seções retas e seis pontos de inflexão da trajetória, permitindo completar a circunferência. Estes pontos de inflexão são produzidos por doze eletroímãs que curvam a trajetória dos elétrons. É neste processo que a emissão de luz síncrotron ocorre, com a luz sendo emitida tangencialmente à curvatura dos elétrons. O síncrotron emite luz em todo o espectro de frequência ou energia, desde a luz infravermelha (baixa energia, caracterizada por um grande comprimento de onda) até os raios X duros (alta energia, caracterizados por um pequeno

comprimento de onda, passando pela luz visível, ultravioleta e raios X moles. Este espectro contínuo, juntamente com o alto fluxo e focalização (brilho) são as principais características que tornam um síncrotron uma fonte de luz valiosa no estudo de materiais [41].

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 possibilita a obtenção de reflexões mais simétricas e com baixo background [42].

As análises por difratometria de raios X com fonte de luz Síncrotron foram realizadas na linha XPD 1 (método do pó), no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os dados foram coletados à temperatura do ambiente (298 K), com radiação $\lambda = 1,76051\text{\AA}$, entre os ângulos $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, com velocidade de varredura de $0,002^\circ 2^\circ/\text{min}$, com 0,5 segundo de contagem por incremento. Para os dados coletados à baixa temperatura ($\sim 12\text{ K}$), a radiação usada foi de $\lambda = 1,74664\text{\AA}$, entre os ângulos $20^\circ < 2\theta < 70^\circ$, com velocidade de varredura de $0,002^\circ 2^\circ/\text{min}$, com 0,5 segundo de contagem por incremento.

2.3.2. 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 de micro deformação [43].

O método é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado (como dados de entrada no programa utilizado) 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. Esse 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 [42].

O método de Rietveld é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural. O padrão calculado é obtido pela introdução direta dos dados cristalográficos [43], 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 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 [43].

Os parâmetros específicos de cada fase, que variam durante o refinamento são:

- ✓ 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;
- ✓ Não estruturais: parâmetros da largura à meia altura (U,V,W), assimetria, 2θ zero, orientação preferencial e coeficientes da radiação de fundo.

O método 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 [43].

2.4. Espectroscopia Mössbauer

O efeito Mössbauer foi descoberto em 1957, pelo físico alemão Rudolf L. Mössbauer, sendo que em 1961 ele recebeu o prêmio Nobel de Física por sua descoberta [44].

O efeito Mössbauer é baseado no fato de que um núcleo, desde que incorporado na estrutura atômica de um sólido, e que apresenta 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 [45].

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 hiperfinas. As interações hiperfinas de interesse para a espectroscopia nuclear são: (a) monopolar elétrica, (b) quadrupolar elétrica e (c) dipolar magnética. Pode-se assim, dividir as interações hiperfinas em dois grupos: um proveniente de interações elétricas e outro de interações magnéticas [45].

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 [46].

A transição Mössbauer foi observada em aproximadamente, 70 isótopos de 40 elementos. Contudo, o sucesso experimental foi obtido em apenas 12, com destaque para ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{151}Eu e ^{197}Au [47]. 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 forma através da captura de um elétron. Dessa forma, o ^{57}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 8). O fóton de 14,4 keV é o de interesse na espectroscopia

Mössbauer, devido a sua baixa energia e tempo de vida médio relativamente longo da transição do estado excitado para o estado fundamental (cerca de 99,3 ns).

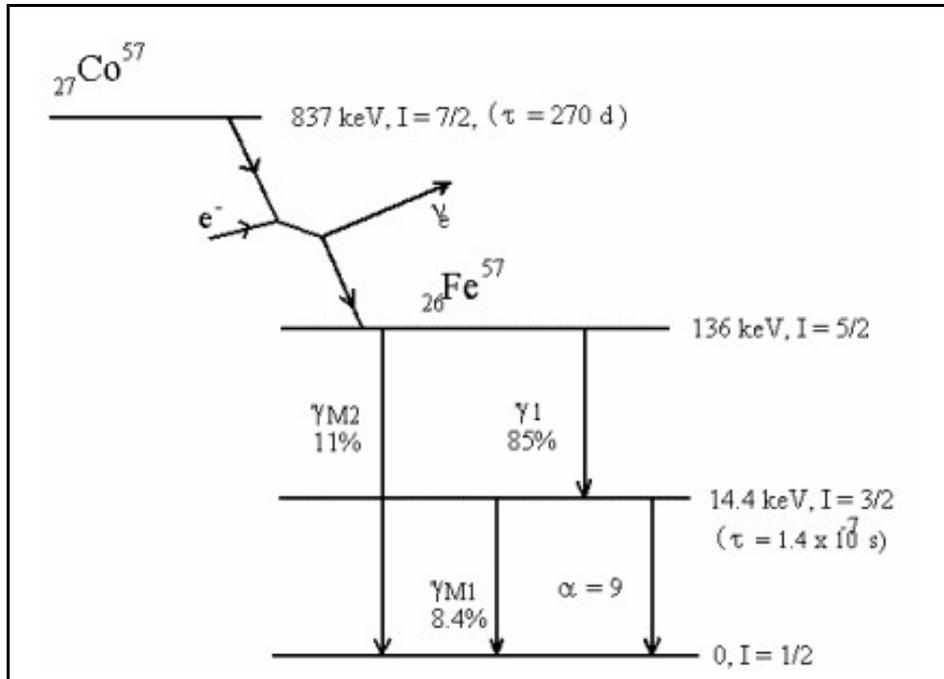


Figura 8 – Esquema de decaimento para o ^{57}Co

Os espectrômetros Mössbauer utilizados na obtenção dos espectros se baseiam no uso de fontes radioativas de ^{57}Co . Essas (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, que no caso destas medidas, foi definido como triangular por um gerador de função digital. 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 [48]. 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 [48].

A espectroscopia Mössbauer mostra-se muito eficiente no estudo da mineralogia de solos e rochas que possuem ferro. Com esta 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 [47].

2.4.1. Parâmetros Mössbauer

2.4.1.1. Deslocamento Isomérico (δ)

O deslocamento isomérico é a 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 [48, 50].

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 9). É expresso em unidades de velocidade, mms^{-1} .

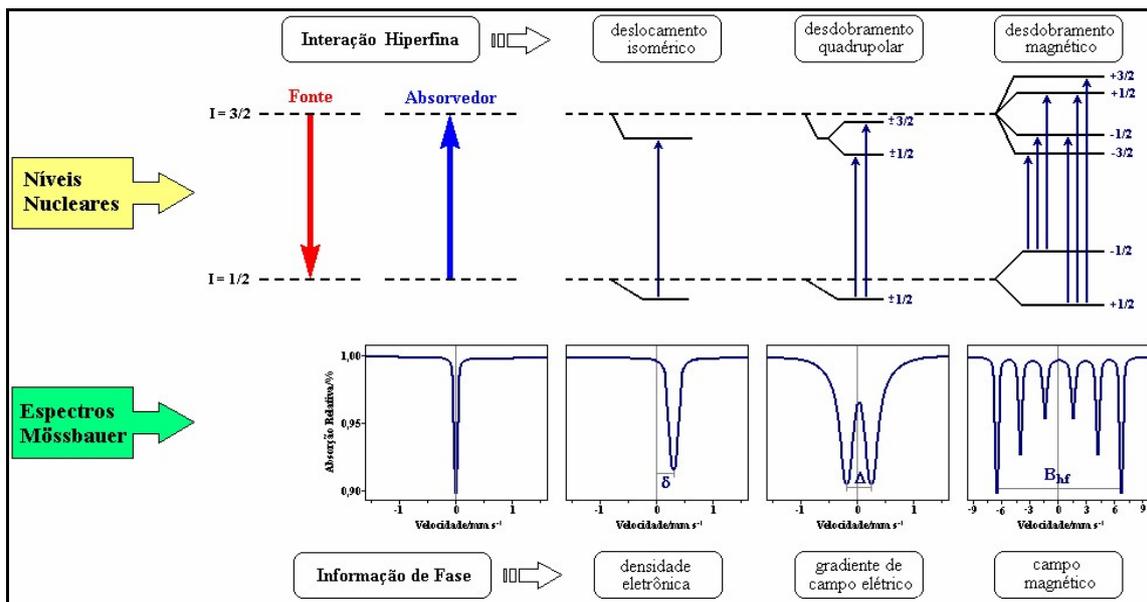


Figura 9 – Interações hiperfinas no ^{57}Fe

2.4.1.2. Deslocamento 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, tem energias ligeiramente diferentes, e o espectro Mössbauer observado consiste de um duplete (Figura 9).

As origens do gradiente de campo elétrico são duas: é causado pelos elétrons distribuídos assimetricamente na camada do átomo-sonda, não ocupadas completamente, e por cargas dos 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 [49,50].

2.4.1.3. 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 (pó, sem orientação preferencial dos eixos cristalográficos, na amostra) qualquer, sem nenhuma interação quadrupolar, as larguras dos picos são

iguais, com razão de intensidade 3:2:1:1:2:3 (Figura 9). A separação dos picos 1 e 6 é proporcional a magnitude do campo hiperfino [49,50].

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 .

2.4.1.4. Largura de linha (Γ)

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 (auto absorção resultante do decaimento) e amostra (espessura, proximidade da fonte e processos dinâmicos como relaxação) [47].

2.4.1.5. 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 [47].

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 $\alpha\text{-Fe}$, 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[®] 90.

2.5. Microscopia e Microtermometria de Infravermelho

Existe uma grande variedade de métodos que podem ser aplicados ao estudo de inclusões fluidas [22]. Todos os métodos visam principalmente à determinação da composição dos fluidos e sólidos e da pressão e temperatura de formação dos depósitos minerais. Os métodos não-destrutivos mais usados são a microscopia petrográfica, a microtermometria, a espectroscopia Raman (para identificar fases gasosas) e a fluorescência de raios X. Neste trabalho, foi utilizado apenas o estudo petrográfico e a microtermometria.

Os métodos destrutivos mais usados no estudo de inclusões fluidas são a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a Platina de Esmagamento e o LA-ICP-MS (Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry) [51].

Através da Microscopia petrográfica pode-se identificar morfologia e abundância das IF, número de fases presentes, viscosidade, cor, índices de refração e birrefringência das fases sólidas, bem como modo de ocorrência e classificação paragenética das inclusões no mineral, zonas de crescimento e direção da clivagem. Através da Microtermometria pode-se resfriar uma inclusão e obter as temperaturas da fusão inicial (eutético) e final do gelo, que são de extrema importância para a determinação composicional do fluido aprisionado. Quando se aquece uma inclusão, a temperatura de homogeneização representa a temperatura mínima de aprisionamento do fluido na inclusão [22]. Esses estudos são efetuados em platinas especiais que se adaptam ao microscópio petrográfico (Figura 10).

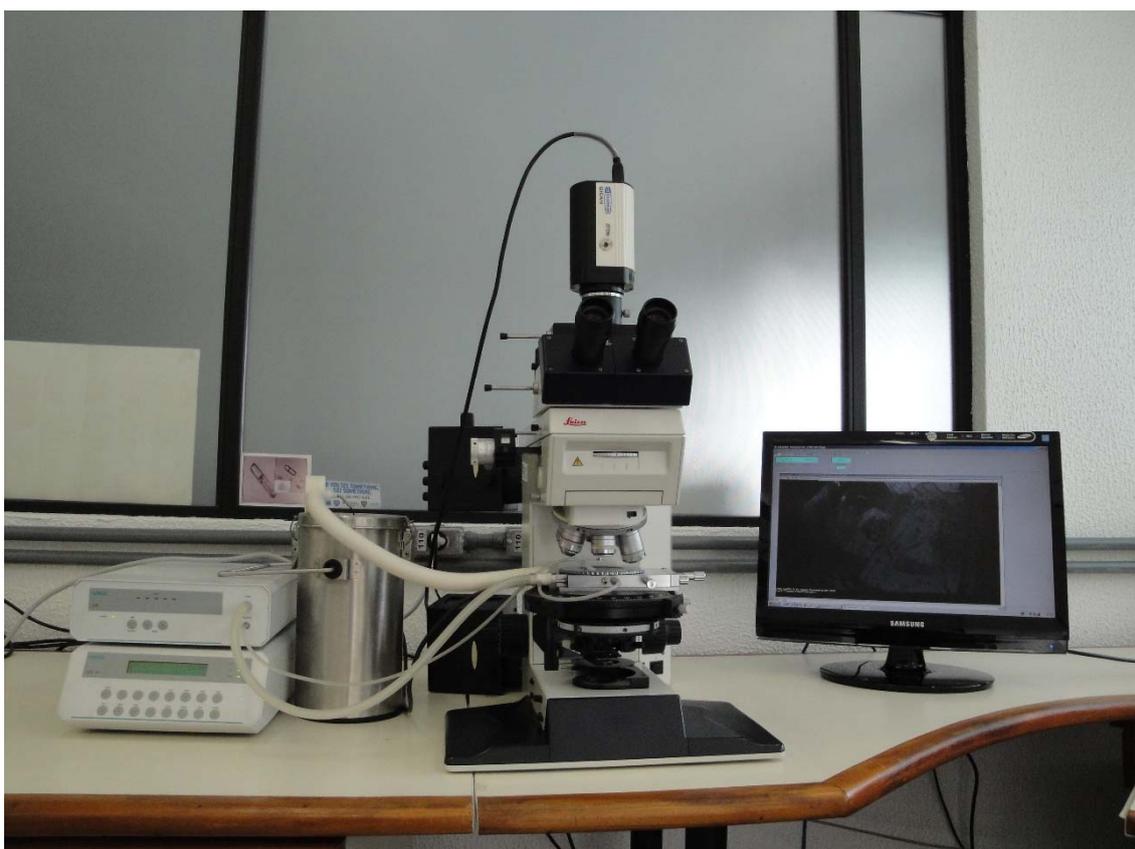


Figura 10 – Platina FTIR 600, da Linkam, acoplada ao microscópio Leica

Os fatores limitantes para o uso da microscopia petrográfica e da microtermometria são a transparência dos minerais hospedeiros e o tamanho da

inclusão. Os minerais mais usados no estudo de inclusões fluidas são o quartzo, fluorita, halita, calcita, apatita, dolomita, esfalerita, barita, topázio, cassiterita, esmeralda [52] e água-marinha [22], devido à alta transparência. Os minerais opacos como os óxidos de ferro e de prata, necessitam de equipamentos adequados que permitam o estudo petrográfico, o mapeamento das inclusões fluidas e posterior estudo microtermométrico. Para tal, utiliza-se um sistema alternativo com o uso de microscópios e câmeras de infravermelho [53]. Quando submetidos à incidência da luz infravermelha, os minerais opacos tornam-se transparentes, devido à absorção de fótons durante, as transições eletrônicas nos orbitais moleculares [54]. O que acontece é que se necessita de uma energia mínima para excitar o elétron da banda de valência até a banda de condução (transições *band gap*). Quando a energia dos fótons é menor que a energia mínima necessária para a transição eletrônica a luz não é absorvida e o mineral opaco comporta-se como transparente (Figura 11). Ainda há poucos trabalhos que utilizam o sistema de infravermelho para estudos de inclusões fluidas, em minerais opacos, principalmente em minérios de ferro [25, 55, 56].

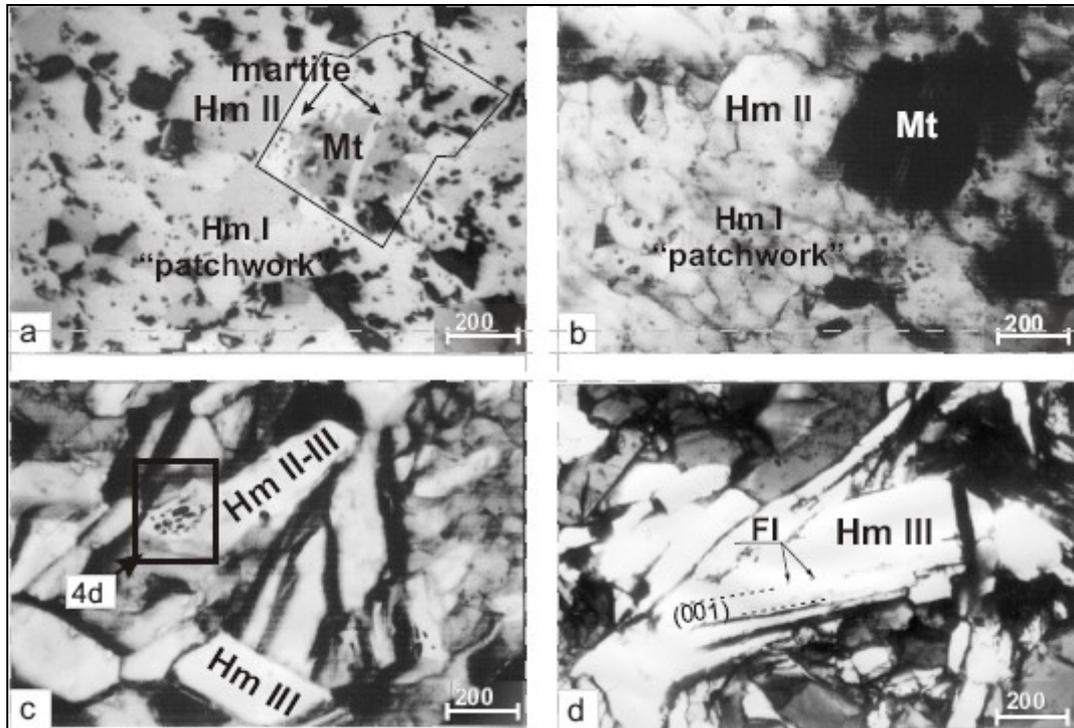


Figura 11 - Imagem de uma especularita com incidência de luz refletida e com luz infravermelha [25].

Para o estudo das inclusões fluidas nas amostras em estudo, utilizou-se o microscópio Leica DMRXP que foi adaptado para estudos em minerais opacos, a câmera QICAM Q IMAGING FAST 1394 e a platina LINKAM FTIR 600 (Figura 10).

CAPÍTULO 3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram coletadas nove amostras na Mina de Fazendão. As amostras foram divididas em três grupos:

- Grupo 1: minério specularítico (FZ-01 e FZ-02);
- Grupo 2: minério hematítico (FZ-03, 04, 05, 06 e 10);
- Grupo 3: minério com relictos de magnetita (FZ-11 e FZ-12).

Após a realização das análises químicas, da DRX e da espectroscopia Mössbauer, optou-se em reduzir o número de amostras para apenas quatro, sendo as amostras do grupo 1 e 3 as escolhidas para apresentação dos resultados neste trabalho, já que as amostras do grupo 2 são compostas basicamente de Fe_2O_3 e não apresentam variação nos resultados. As amostras em estudo são mostradas nas Figuras 12 e 13.



(A)



(B)

Figura 12 – Fotos das amostras do grupo 1: (A) FZ-01 e (B) FZ-02



(A)



(B)

Figura 13 – Fotos das amostras do grupo 3: (A) FZ-11 e (B) FZ-12

3.1. Análises Químicas

3.1.1. Fluorescência de raios X e Fe total

Os resultados da fluorescência de raios X são mostrados na tabela 3 e os resultados da determinação de ferro total por dicromatometria encontram-se na tabela 4. Não foi realizada a determinação de Fe^{2+} nas amostras FZ-11 e FZ-12, pois ao iniciar a

titulação com dicromato de potássio, a 0,0016 mol/L, a solução adquiria imediatamente a coloração violeta, o que indica que o teor de Fe^{2+} era muito pequeno, inviabilizando a medida. Com a solução de dicromato a 0,00016 mol/L a titulação levaria a um erro grande pois o volume gasto de dicromato também era muito pequeno. Como os resultados obtidos para magnetização de saturação também são pequenos, decidiu-se não realizar a determinação de Fe^{2+} por outro método analítico.

Tabela 3- Resultados obtidos por fluorescência de raios X

Amostra	Fe ₂ O ₃ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	MnO (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)
FZ-01	93.3(7)	0.7(7)	5.2(8)	n.d.*	0.01(2)	0.02(6)	0.51(2)	0.01(1)	0.01(1)
FZ-02	97.3(6)	1.4(7)	0.8(7)	0.1(4)	0.00(3)	0.02(7)	0.09(4)	0.01(5)	0.01(0)
FZ-11	97.9(0)	0.5(3)	1.1(3)	0.1(4)	0.09(6)	0.04(4)	0.08(0)	0.06(0)	0.01(2)
FZ-12	98.2(5)	0.6(6)	0.7(8)	n.d.*	0.03(0)	0.03(6)	0.09(5)	0.07(4)	0.08(6)

*n.d.= não detectado

Tabela 4- Resultados obtidos para ferro total por dicromatometria

Amostra	Teor de Ferro (massa% Fe)
FZ-01	65.1(5)
FZ-02	68.6(9)
FZ-11	67.9(3)
FZ-12	65.9(3)

Os valores obtidos mostram que as amostras podem ser classificadas como minério de alto-teor, já que o teor de Fe está acima de 64%.

3.2. Medida de magnetização de saturação e tratamento químico diferencial com DCB

O tratamento com DCB foi realizado nas amostras FZ-11 e FZ-12 com o objetivo de concentrar a magnetita presente nestas amostras. Entretanto, o valor da magnetização obtida após o tratamento aumentou muito pouco em relação à medida realizada sem nenhum tratamento, indicando que a magnetita presente na amostra já está bastante alterada. Os resultados para as medidas de magnetização antes e após o tratamento com DCB são mostrados na tabela 5. Para as amostras FZ-01 e FZ-02 os

baixos valores obtidos indicam apenas a presença de hematita, como observado na literatura [2, 47]. Para as amostras FZ-11 e FZ-12, os valores obtidos sugerem também a presença de magnetita. Após o tratamento com DCB também foi repetida a análise por Espectroscopia Mössbauer e os resultados são apresentados no item 3.4, deste capítulo.

Tabela 5 – Medida de magnetização de saturação para as amostras FZ-11 e FZ-12, antes e após o tratamento com DCB.

Antes do tratamento com DCB		Após tratamento com DCB
Amostra	$\sigma/J \text{ T}^{-1}\text{kg}^{-1}$	$\sigma/J \text{ T}^{-1}\text{kg}^{-1}$
FZ-01	0,1	-----
FZ-02	0,4	-----
FZ-11	6,9	8,4
FZ-12	2,1	3,2

3.2.1. Suscetibilidade Magnética

A medida de magnetização a 298 K mostra um valor de, aproximadamente, 8 emu/g para a amostra FZ-11 e de 4 emu/g para a amostra FZ-12, concordando com os valores da magnetização de saturação obtidos anteriormente. As curvas de magnetização são apresentadas na Figura 14.

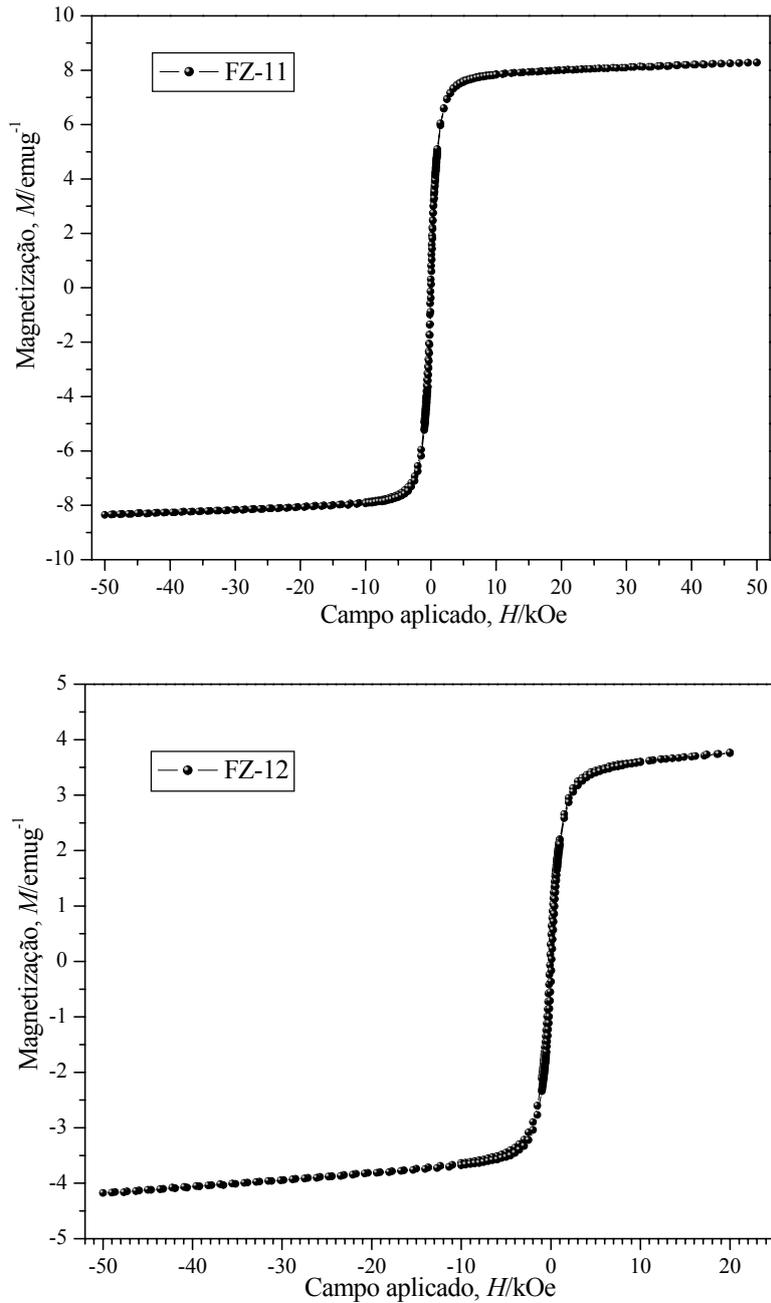


Figura 14 – Curva da magnetização a 298 K, com campo externo máximo de 50 kOe, para as amostras FZ-11 e FZ-12.

As medidas de suscetibilidade magnética mostram claramente a transição de Verwey, a 125 K, que é uma transição característica da magnetita. As curvas para a suscetibilidade magnética das amostras FZ-11 e FZ-12 são mostradas na Figura 14. Observa-se que para a amostra FZ-12 há uma transição em, aproximadamente, 250 K, coincidindo com a transição de Morin, característica da hematita [57]. Essa transição não é muito clara para a amostra FZ-11 (Figura 15), porém a proporção de magnetita é maior para a amostra FZ-11 do que para a amostra FZ-12 (de acordo com os valores de

magnetização obtidos), sugerindo que a transição seja mais clara na curva de suscetibilidade para a amostra FZ-12.

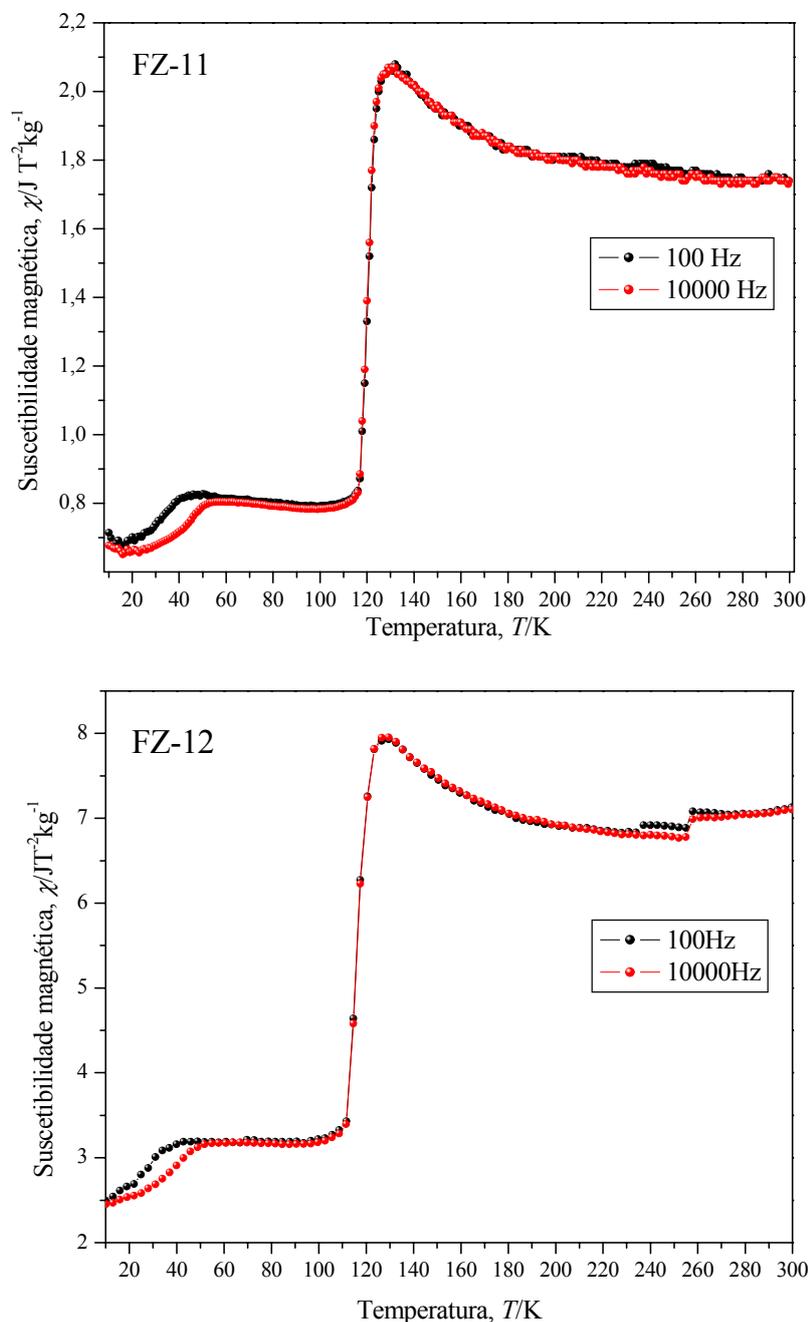


Figura 15 – Suscetibilidade magnética, nas frequências de corrente alternada de 100 Hz e 10000 Hz, sob campo de 10 Oe, para as amostras FZ-11 e FZ-12

3.3. Difratometria de raios X

A difratometria de raios X indicou a presença de hematita em todas as amostras. Para as amostras FZ-11 e FZ-12 foi confirmada a presença de magnetita. É possível perceber, ainda, algumas reflexões, de pequena intensidade, associadas ao quartzo,

principalmente nas amostras FZ-01 e FZ-02. Foram realizadas medidas a baixa velocidade ($0,002^\circ 2^\circ\theta/\text{min}$), no equipamento da Rigaku, com tubo de cobre. Entretanto, apenas os resultados obtidos por difração de raios X com fonte de luz síncrotron serão apresentados, visto que a radiação síncrotron permite medidas com melhor resolução, o que resulta em um melhor tratamento dos dados.

3.3.1-Difratometria de raios X com fonte de Luz Síncrotron

As medidas obtidas a temperatura ambiente foram realizadas com radiação $\lambda = 1,76051 \text{ \AA}$. As amostras não passaram por nenhum tratamento ao serem preparadas para a análise, sendo colocadas diretamente no porta-amostra. Em todas as amostras foi possível identificar reflexões características da hematita. Na amostra FZ-01 foi possível identificar reflexões associadas ao quartzo. Nas amostras FZ-11 e FZ-12 foram identificadas, além das reflexões da hematita, algumas associadas a magnetita, confirmando os resultados da magnetização de saturação, e também algumas reflexões de goethita. Os padrões de difração para as quatro amostras são apresentados nas Figuras 16, 17, 18 e 19.

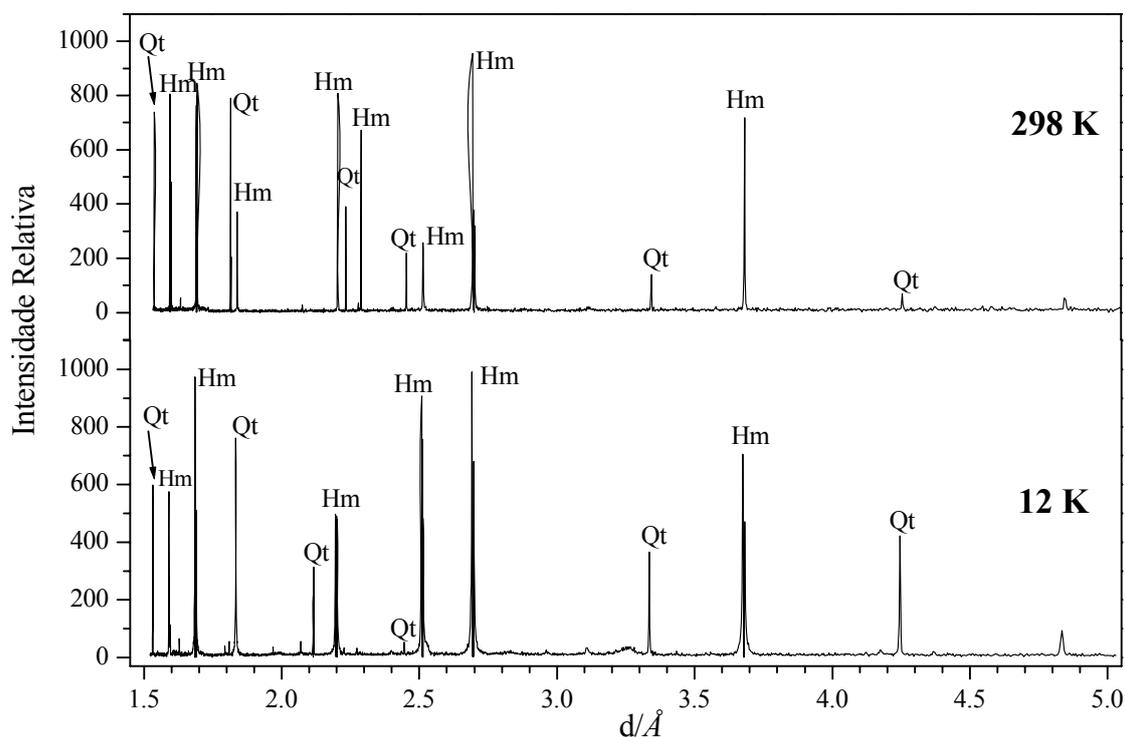


Figura 16 – Padrões de difração para a amostra FZ-01, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ \AA}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ \AA}$)

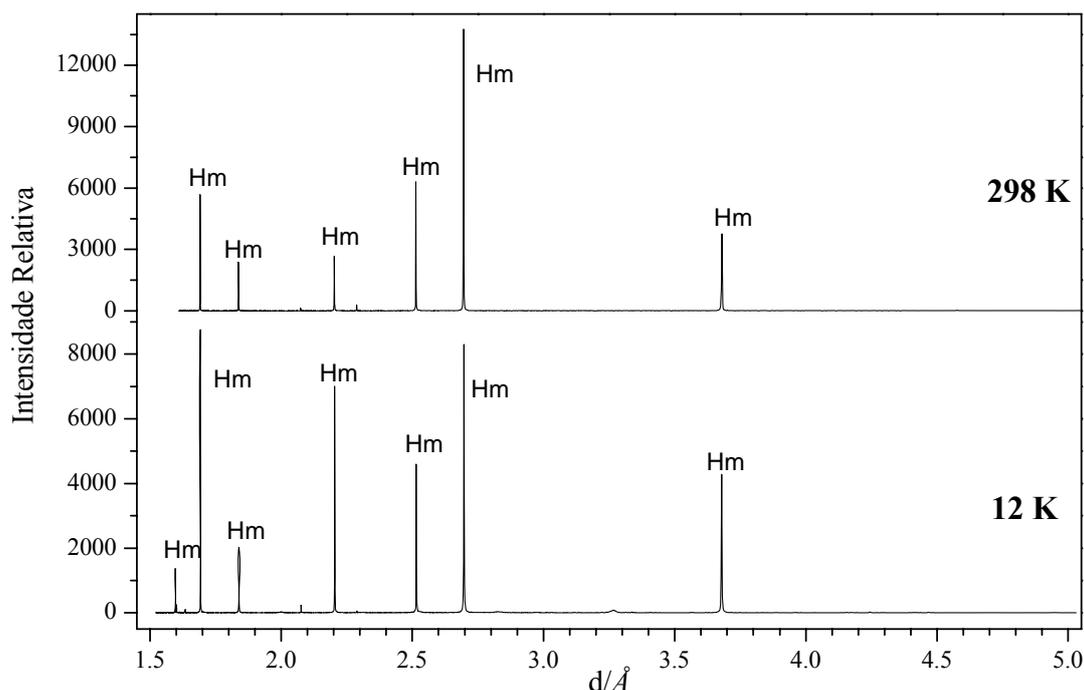


Figura 17 – Padrões de difração para a amostra FZ-02, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ \AA}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ \AA}$)

As medidas realizadas a baixa temperatura foram realizadas com radiação de $\lambda = 1,74664 \text{ \AA}$. O objetivo era de realizar medidas a temperaturas variadas (200 K, 150 K, 100 K e 50 K) para tentar identificar possíveis transições cristalográficas na estrutura da hematita, entretanto quando as medidas foram realizadas ocorreu um problema com o equipamento e a temperatura foi estabilizada apenas em torno de 12 K. Novamente, percebe-se uma predominância de reflexões características da hematita em todas as amostras, mas observa-se que algumas reflexões estão mais intensas a baixa temperatura do que a temperatura do ambiente (figuras 16, 17, 18 e 19). Na amostra FZ-01 percebe-se uma variação na intensidade das reflexões características do quartzo, isso pode ser devido ao fato de que as medidas não foram realizadas no mesmo dia, com isso foram porções diferentes utilizadas para a realização de cada medida. As reflexões associadas a magnetita nas amostras FZ-11 e FZ-12 apresentam um aumento na intensidade, principalmente a amostra FZ-11 (figura 18). Não foi observada nenhuma transição de fase cristalográfica nas amostras, como já observado em outros trabalhos [42].

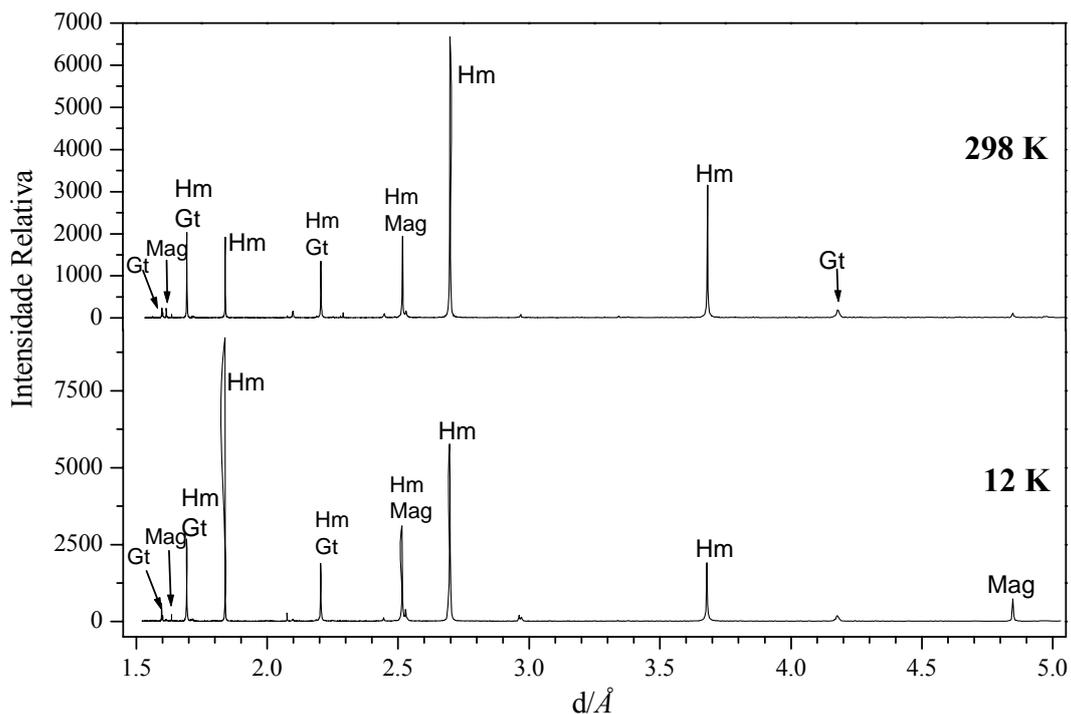


Figura 18 – Padrões de difração para a amostra FZ-11, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ Å}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ Å}$)

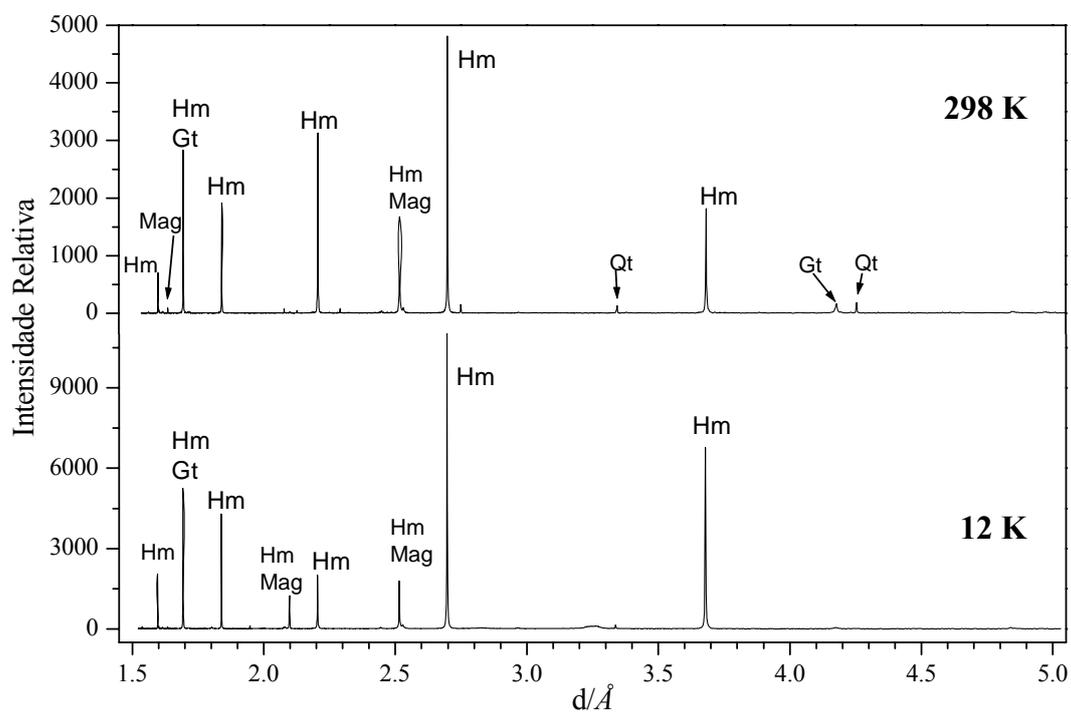


Figura 19 – Padrões de difração para a amostra FZ-12, obtidos com fonte de luz síncrotron, a 298 K ($\lambda = 1,76051 \text{ Å}$) e a 12 K ($\lambda = 1,74664 \text{ Å}$)

3.3.2. Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld foi realizado com dados DRX de fonte síncrotron, para as quatro amostras. Entretanto, somente os resultados quantitativos a 298 K serão efetivamente discutidos. O refinamento Rietveld dos dados de DRX das amostras foram realizados utilizando-se o programa de ajuste FullProf (<http://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>), de domínio público. Foram refinados os parâmetros instrumentais: 2θ zero, fator de escala e linha de base (background). Os parâmetros estruturais refinados foram: célula unitária, parâmetro de vibração térmica anisotrópica, parâmetros de largura a meia altura (U,V,W), assimetria e orientação preferencial. Para se obter um melhor refinamento para os padrões de difração usou-se a função Pseudo-Voigt no ajuste. Para a amostra FZ-01 foram usadas duas fases de hematita no ajuste, considerando que há um gradiente de oxidação da hematita, que é originada da magnetita e essa oxidação é lenta e, também, uma fase de quartzo. Foi considerada a orientação preferencial na reflexão (018) para a hematita 1. Em ambas as fases da hematita percebe-se uma diminuição nos parâmetros de rede, sugerindo uma substituição do Fe^{3+} . A substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} é a mais comum em hematitas de solos, visto que o raio iônico da Fe^{3+} é da ordem de 0,064 nm e do Al^{3+} é de 0,053 nm [2, 58]. Sendo assim, a substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} leva a uma diminuição nos parâmetros de rede. A substituição do Fe^{3+} por Al^{3+} pode ser estimada pela equação: $\text{Al mol mol}^{-1} = 35.46 - 70.402a/\text{nm}$ [58], onde a é o parâmetro de rede da célula unitária. Na amostra FZ-02 foi usada apenas uma fase de hematita no ajuste e considerada a orientação preferencial na reflexão (104), com valores dos parâmetros bem menores do que os tabelados. Para a amostra FZ-11 além da fase hematita foram usadas duas outras fases no ajuste: uma de magnetita e a outra de goethita, sendo que a orientação preferencial foi considerada na reflexão (116) da hematita. E para a amostra FZ-12 foram usadas quatro estruturas cristalográficas: hematita, magnetita, goethita e quartzo. A orientação preferencial nesta amostra também foi considerada na reflexão (116) da hematita. Os valores dos parâmetros obtidos com o refinamento são apresentados na tabela 6. Os padrões de difração obtidos por refinamento estrutural Rietveld são apresentados nas Figuras 20, 21, 22 e 23. Para a amostra FZ-12 o refinamento não ficou muito bom, já que nem todas as reflexões foram devidamente ajustadas. Porém, novas tentativas estão sendo feitas com a expectativa de que o refinamento fique melhor.

Tabela 6 – Parâmetros de rede obtidos através do refinamento Rietveld a 298 K

Amostra	Fase cristalina	Sistema cristalino	Parâmetros de rede/Å			Prop. das fases (%)	χ^2
			<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
FZ-01	Hemat. 1	Trigonal	5.034(2)	5.034(2)	13.74(8)	14,2	2,12
	Quartzo	Trigonal	4.912(9)	4.912(9)	5.404(9)	38,2	
	Hemat. 2	Trigonal	5.034(8)	5.034(8)	13.74(9)	47,6	
FZ-02	Hematita	Trigonal	5.022(1)	5.022(1)	13.71(4)	100	2,08
FZ-11	Hematita	Trigonal	5.036(0)	5.036(0)	13.75(2)	96,9	2,94
	Magnetita	Cúbico	8.397(2)	8.397(2)	8.397(2)	2,7	
	Goethita	Ortorrômbo	4.599(2)	9.950(6)	3.009(5)	0,4	
FZ-12	Hematita	Trigonal	5.036(2)	5.036(2)	13.75(2)	98,7	3,15
	Magnetita	Cúbico	8.398(7)	8.398(7)	8.398(7)	0,4	
	Goethita	Ortorrômbo	4.599(2)	9.950(6)	3.009(5)	0,5	
	Quartzo	Trigonal	4.915(9)	4.915(9)	5.405(3)	0,4	

Os valores calculados, através da equação $Al = 35.46 - 70.402a/nm$ [58], para a substituição de Fe^{3+} por Al^{3+} foram de:

- FZ-01: $1,8 \times 10^{-2}$ mol mol⁻¹ Al (hematita 1) e $1,4 \times 10^{-2}$ mol mol⁻¹ Al (hematita 2);
- FZ-02: $1,0 \times 10^{-2}$ mol mol⁻¹ Al;
- FZ-11: $5,5 \times 10^{-3}$ mol mol⁻¹ Al;
- FZ-12: $4,1 \times 10^{-3}$ mol mol⁻¹ Al.

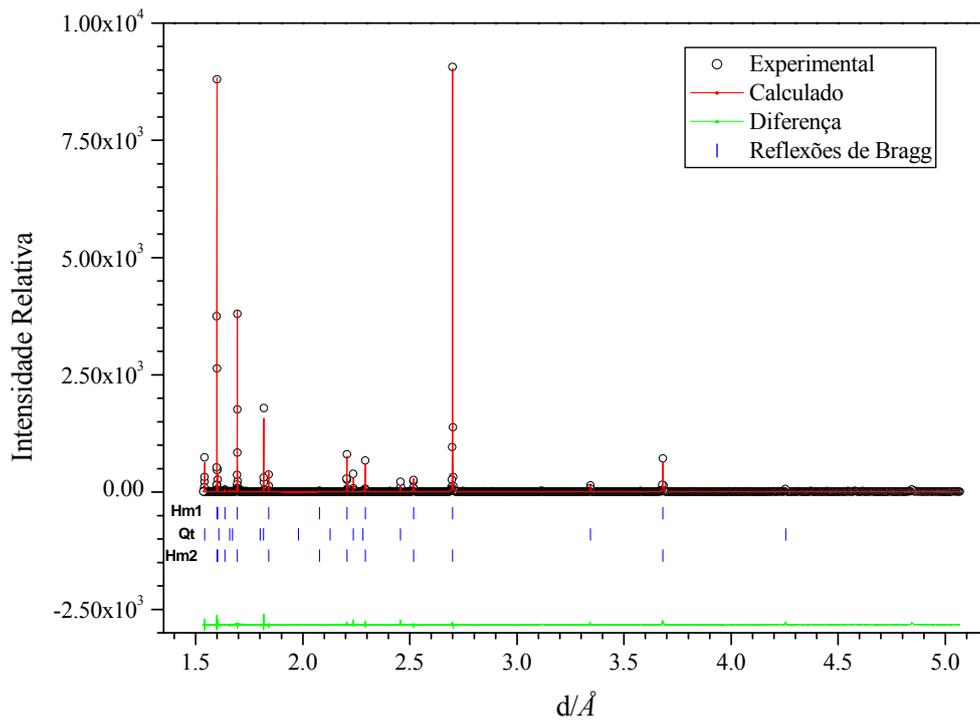


Figura 20 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 16, para a amostra FZ-01, a 298 K.

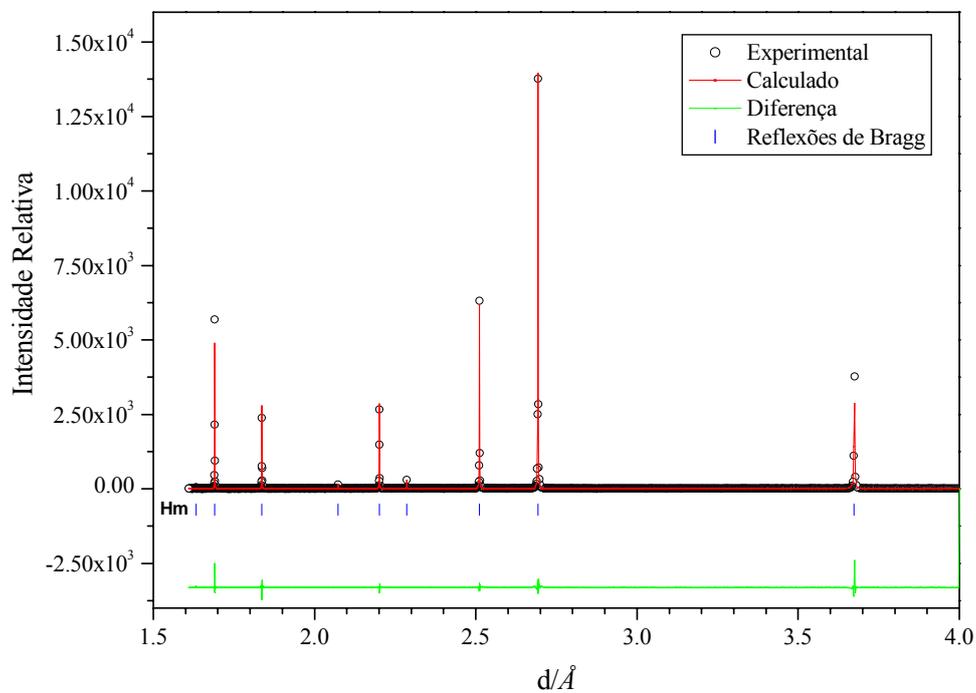


Figura 21 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 17, para a amostra FZ-02, a 298 K.

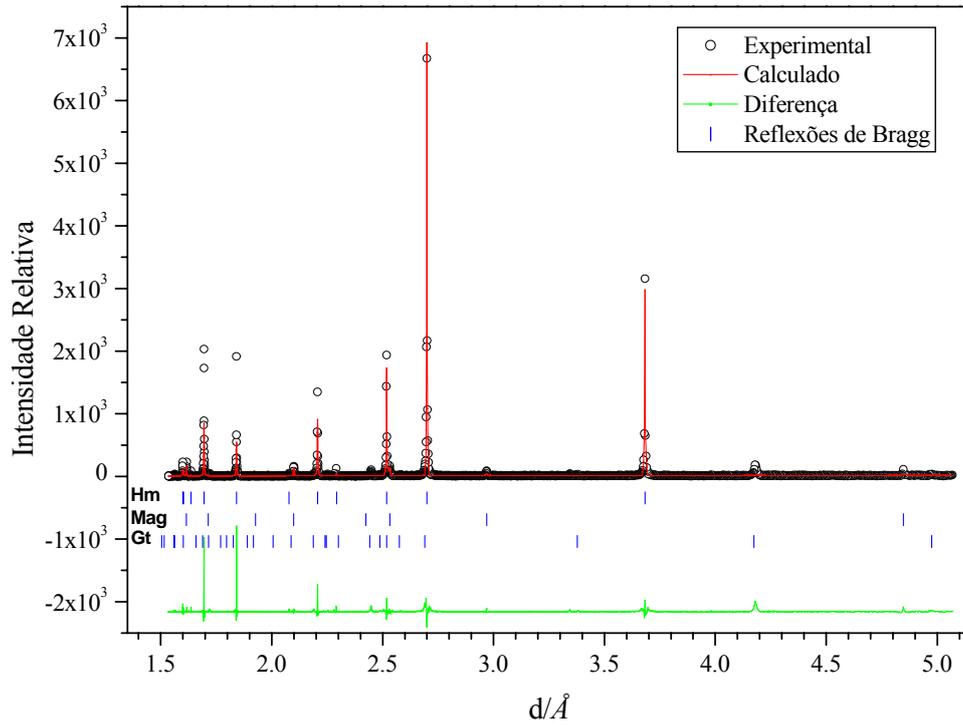


Figura 22 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 18, para a amostra FZ-11, a 298 K.

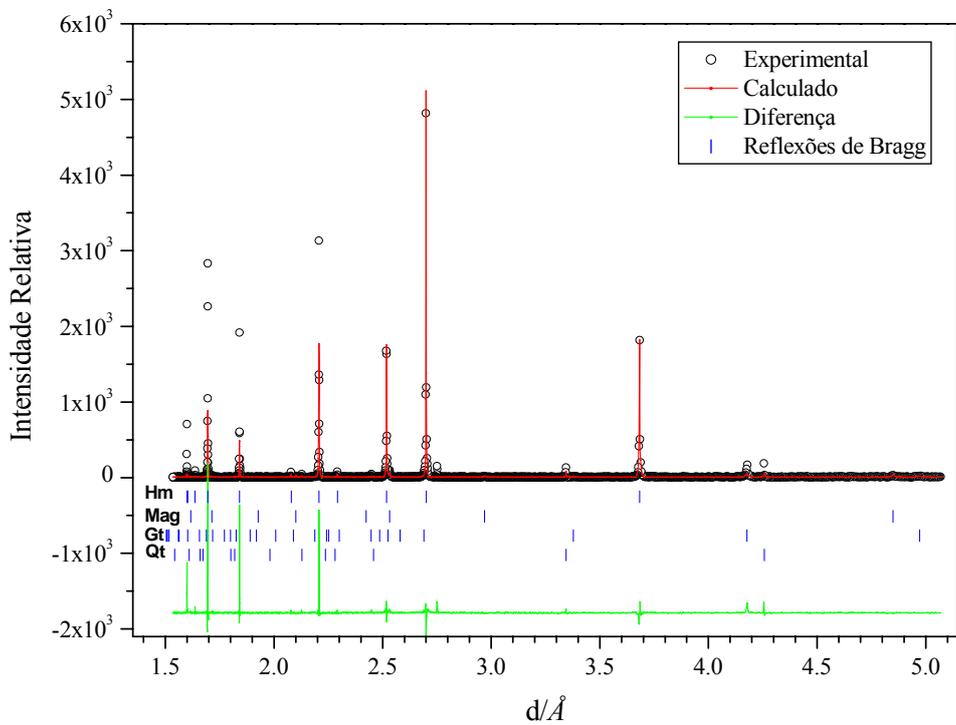


Figura 23 – Padrão de difração de raios X obtido por refinamento estrutural Rietveld, a partir da figura 19, para a amostra FZ-12, a 298 K.

3.4. Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer a 298 K indicam a ocorrência dominante de hematita, em todas as amostras (Figuras 24, 26, 28 e 29). Para as amostras FZ-11 e FZ-12 é possível distinguir ainda a co-existência de magnetita, confirmando os resultados da DRX e magnetização (Figuras 28 e 29). Dos espectros obtidos a 110 K é observável evidências espectroscópicas da transição de Morin (tipicamente, ocorre a $T_M \approx 260$ K), em todas as amostras: a distância entre as linhas 5 e 6 (segmento da escala de velocidade Doppler positivas) é maior do que entre linhas 1 e 2 (velocidades negativas; Figuras 24, 26, 28 e 29). A ocorrência de Morin indica que a substituição isomórfica de Fe por Al é relativamente baixa: teores de Al $> 0,09$ mol mol⁻¹, na hematita, tendem a suprimir a transição [59, 60]. Como os valores da largura de linha de ressonância são elevados, para as amostras FZ-01 e FZ-02, foi usado o ajuste dos espectros correspondentes, por distribuição de campo hiperfino, na busca de se identificar as contribuições subespectrais, ou seja, de distinguíveis populações de hematitas. Os espectros apresentados nas Figuras 24 e 26 são os espectros obtidos após a distribuição de campo; nas figuras 25 e 27, são apresentados os perfis de probabilidade da distribuição de campos hiperfinos, para as amostras. Os valores dos parâmetros Mössbauer tanto, a 298 K quanto a 110 K, são apresentados na tabela 7.

Os resultados da distribuição de campo para as amostras FZ-01 e FZ-02 (tabela 7) indicam que há, pelo menos, duas populações de hematita, confirmando o modelo pelo qual se pressupõe a existência de um gradiente de produtos de oxidação da magnetita a hematita. Os resultados da distribuição de campo hiperfino sustentam o argumento da restrição inicial, imposta no ajuste por sextetos independentes de lorentzianas, com razão das áreas devidas a cada subespectro. O ajuste final, assim obtido, é apresentado nas Figuras 24 e 26. Observa-se que, ainda assim, o padrão de intensidades relativas das linhas de ressonância, para uma amostra idealmente aleatória, com a razão teórica 3:2:1:1:2:3, não é completamente satisfeito. Diferentemente das linhas 1 – 6 e 2 – 5, as linhas 3 - 4 não ficam integralmente contornadas pela função teórica, no espectro. O resultado remete a interpretação à idéia de que se tenha alguma orientação preferencial dos eixos cristalográficos, em relação ao espaço representado pelas coordenadas do vetor de campo magnético hiperfino e a direção de propagação do gama. Uma pequena orientação cristalográfica preferencial foi também observada dos resultados de difração de raios X, método do pó, de fonte síncrotron.

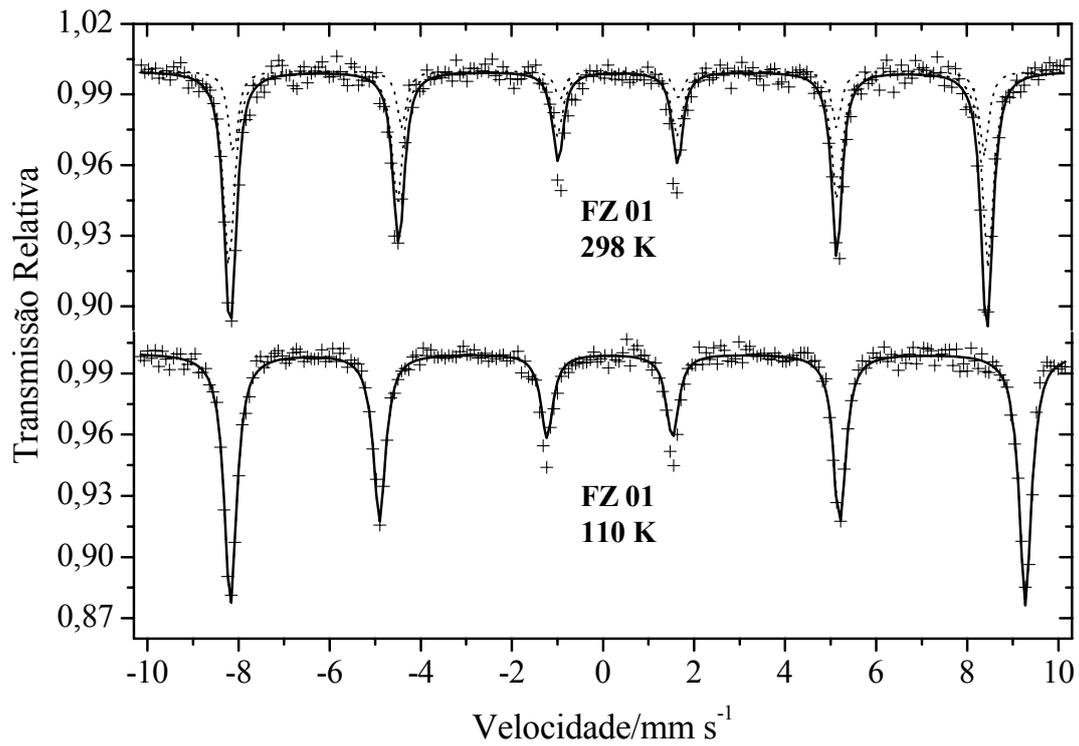


Figura 24 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-01 a 298 K e a 110 K

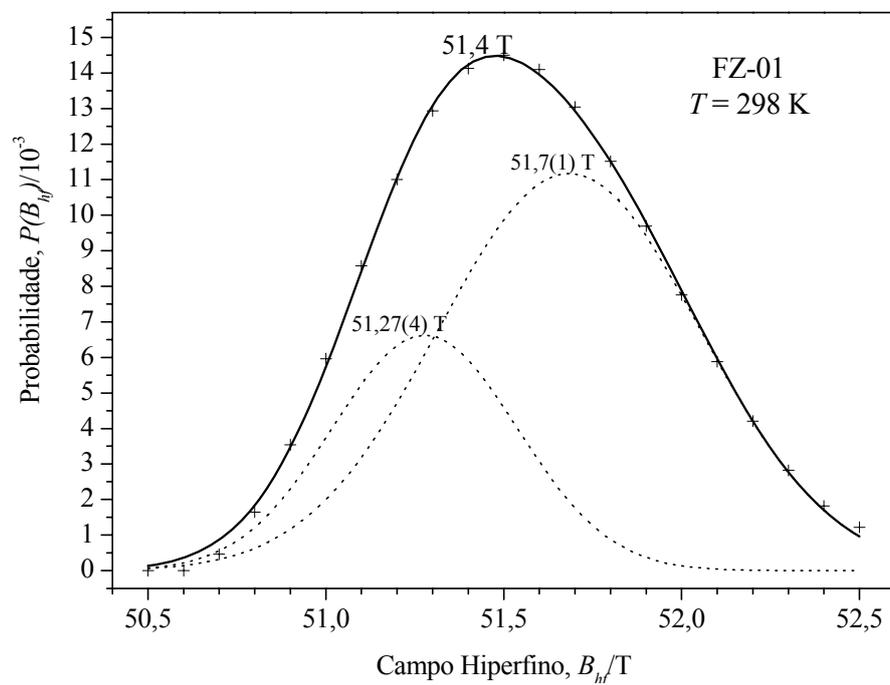


Figura 25 – Curvas de probabilidade de distribuição de campo hiperfino para a amostra FZ-01, a 298 K

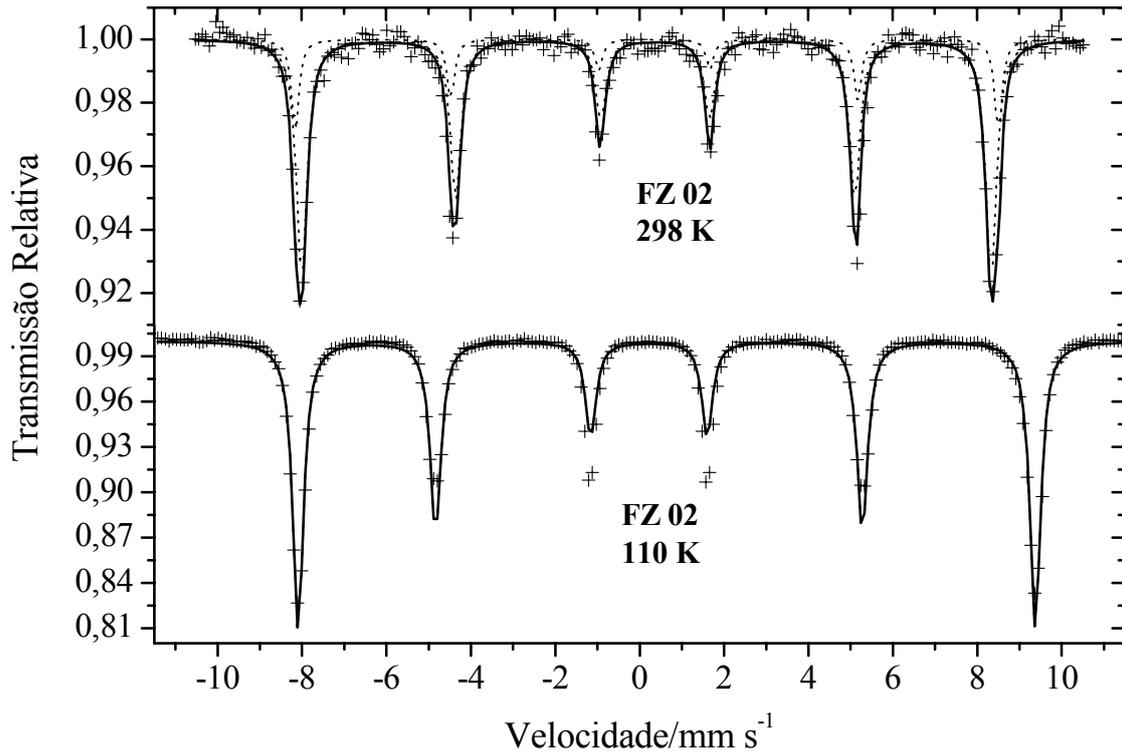


Figura 26 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-02 a 298 K e a 110 K

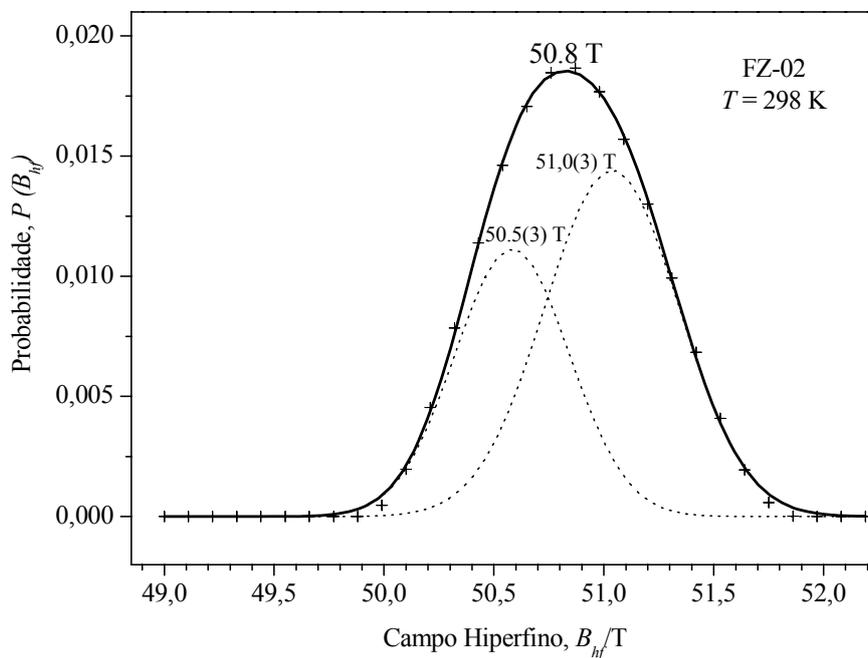


Figura 27 – Curvas de probabilidade de distribuição de campo hiperfino para a amostra FZ-02, a 298 K

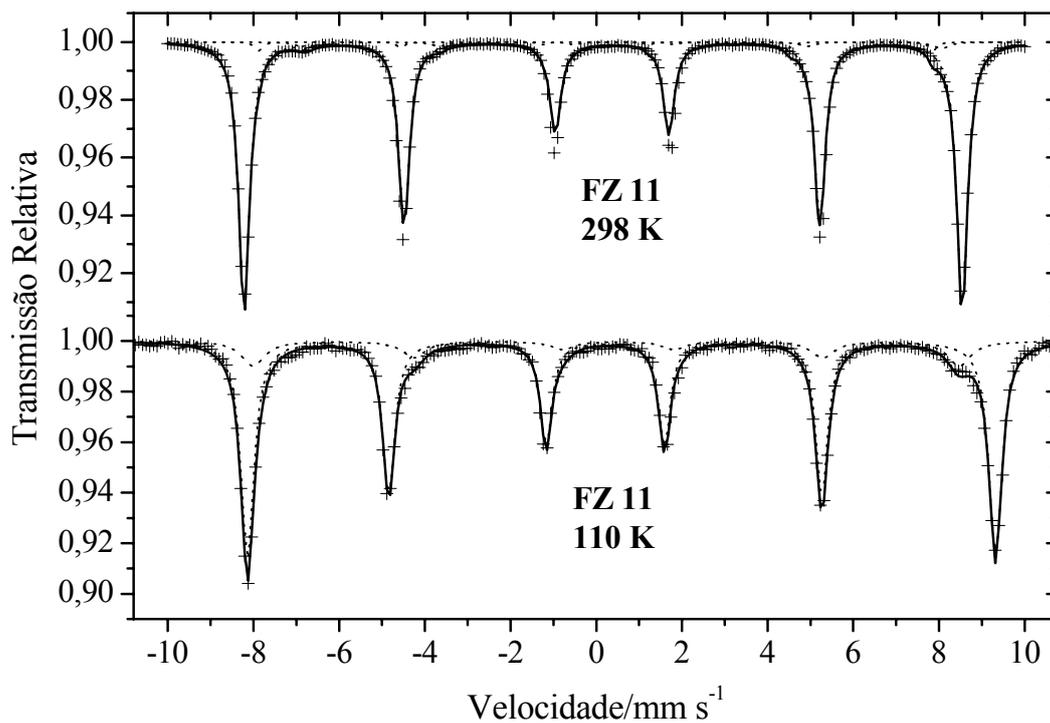


Figura 28 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-11 a 298 K e a 110 K

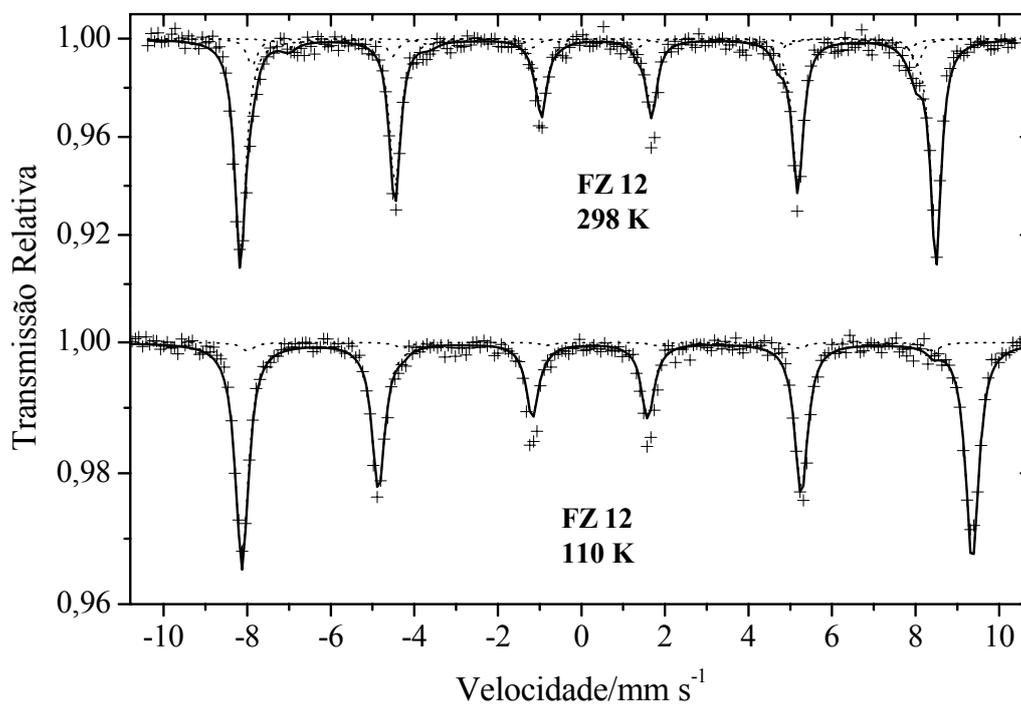


Figura 29 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-12 a 298 K e a 110 K

Tabela 7 – Parâmetros Mössbauer a 298 K e a 110 K para as amostras estudadas

Amostra	Temperatura/K	$\delta/\text{mm s}^{-1}$ *	$\epsilon_s/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
FZ-01	298 K	0.35(2)	-0.22(8)	51.1(3)	0.24(4)	26.6(7)
		0.33(0)	-0.19(2)	51.6(9)	0.29(2)	73.3(3)
	110 K	0.4(8)	0.41(1)	54.7(6)	0.37(7)	100.0(0)
FZ-02	298 K	0.36(9)	-0.18(0)	51.6(6)	0.20(6)	21.0(2)
		0.37(6)	-0.20(9)	50,6(5)	0.30(4)	78.9(8)
	110 K	0.52(7)	0.41(9)	54.1(6)	0.31(1)	100.0(1)
FZ-11	298 K	0,375(3)	-0,20(6)	51,9(8)	0,30(6)	94,2(5)
		0.144(1)	0 ^a	49,3(1)	0,31(1)	2,0(0)
		0,715(7)	0 ^a	46,5(7)	0,4(2)	3,7(5)
	110 K	0.468(6)	0.37(5)	53.6(9)	0.33(2)	83.1(0)
		0.451(1)	-0.27(2)	50.8(0)	0.6(8)	16.9(0)
FZ-12	298 K	0,36(8)	-0,20(0)	51,6(3)	0,31	85,1(5)
		0,18(8)	-0,02	49,3(3)	0,2(9)	9,8(4)
		0,63(5)	-0,2(3)	46,0(1)	0,45 ^a	5,0(1)
	110 K	0.48(2)	0.4(1)	54.2(2)	0.37(3)	96.3(0)
		0.42(1)	-0.2(5)	50.(9)	0.3(6)	3.7(0)

* Deslocamento isomérico em relação ao α -Fe

^a Valores fixos

O valor do campo hiperfino mais alto (>54 T) do que o reportado na literatura [2, 47], como valor típico para hematita (no presente caso, especularita), a temperatura ~100 K, são encontrados em registros da literatura [26, 61], para outras amostras do Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais.

A análise Mössbauer das amostras FZ-11 e FZ-12 tratadas com DCB revela aumento da área subspectral relativa à magnetita, confirmando remoção de hematita e concentração de magnetita (Figuras 30 e 31, tabela 8). Estes resultados são consistentes com aumento de aproximadamente 50% dos valores de magnetização de saturação (item 3.2) com o tratamento químico das amostras.

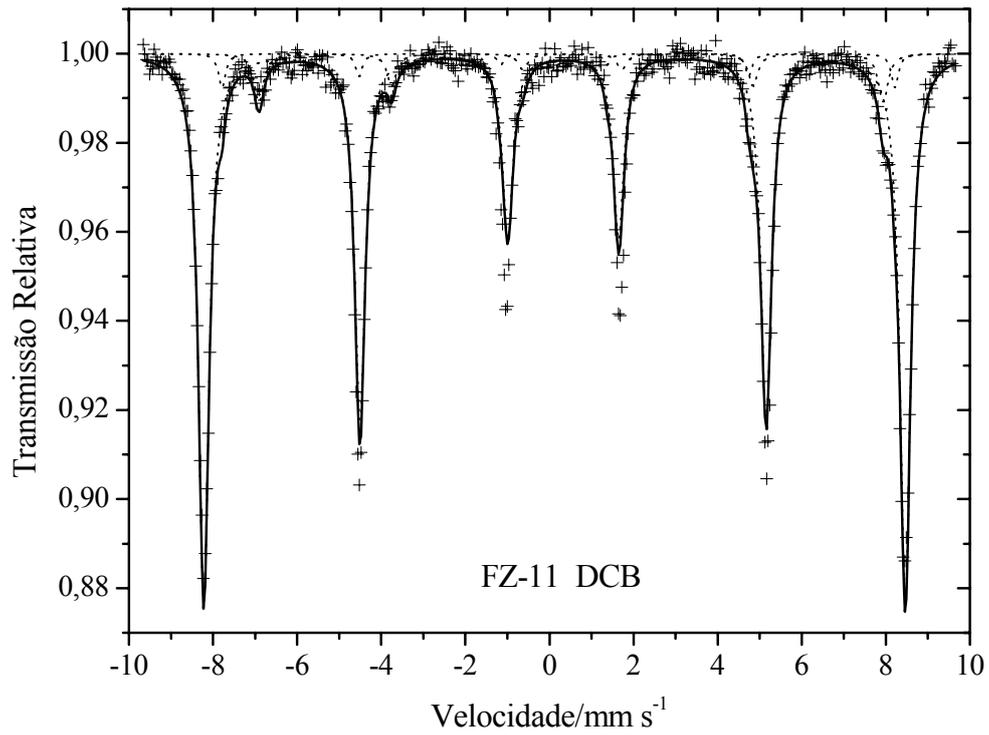


Figura 30 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-11 a 298 K, após tratamento com DCB

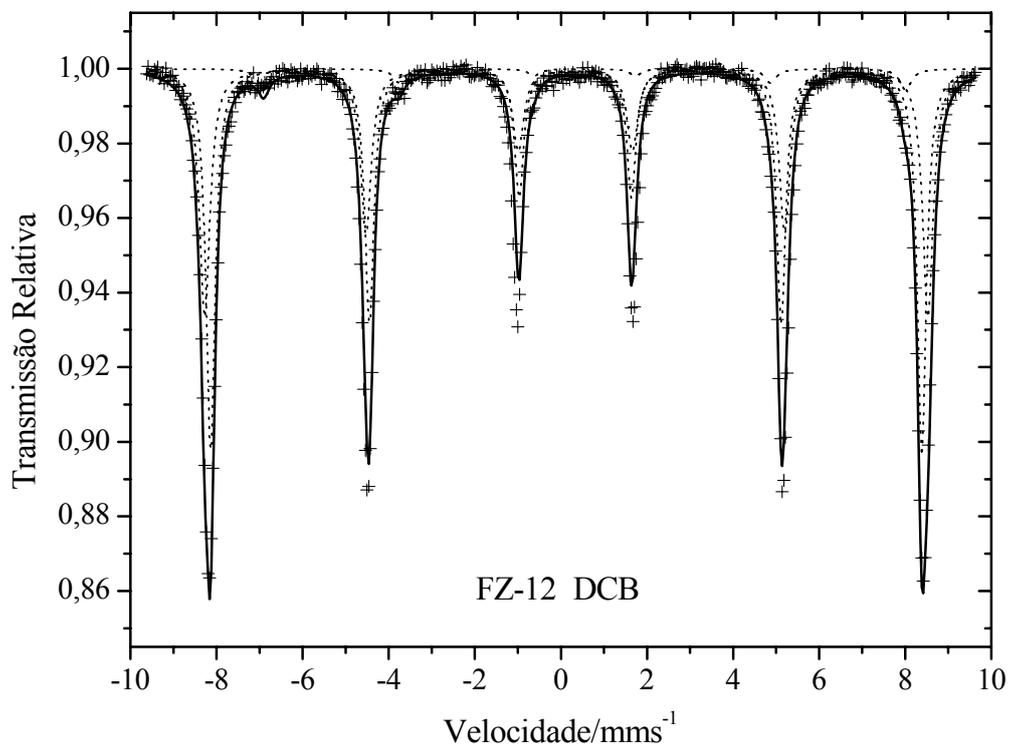


Figura 31 – Espectro Mössbauer da amostra FZ-12 a 298 K, após tratamento com DCB

Tabela 8 – Parâmetros Mössbauer a 298 K para as amostras FZ-11 e FZ-12 após tratamento com DCB

Amostra	Temperatura/K	$\delta/\text{mm s}^{-1}$ *	$\epsilon_s/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/T	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	AR/%
FZ-11 DCB	298 K	0.346	-0.20(3)	51.7(3)	0.30	89.53
		0.281	0.10(9)	49.6(2)	0.19	3.54
		0.654	-0.03(8)	46.0(3)	0.26	6.92
FZ-12 DCB	298 K	0.377(7)	-0.20(9)	52.0(9)	0.30	41.93
		0.376(7)	-0.21	51.2(2)	0.25	54.33
		0.69(9)	0.00	46.2(3)	0.41	3.74

3.5. Microscopia e Microtermometria no Infravermelho

Lâminas bipolidas para o estudo petrográfico (microscopia) das amostras FZ-01, FZ-02, FZ-11 e FZ-12 foram preparadas no Laboratório de Laminação e Polimento/CDTN. Para as amostras FZ-01 e FZ-02, as lâminas foram feitas na interface especularita-hematita. É possível observar que a amostra FZ-01 (Figura 32-A) possui cristais maiores quando comparados aos cristais da amostra FZ-02 (Figura 32-B). A especularita está menos orientada e mais concentrada na amostra FZ-01 (Figura 32-C) do que na amostra FZ-02 (Figura 32-D). Com essas observações pode-se sugerir que há duas gerações de hematita, e que a amostra FZ-01 representa a geração mais antiga e a amostra FZ-02 à geração mais nova.

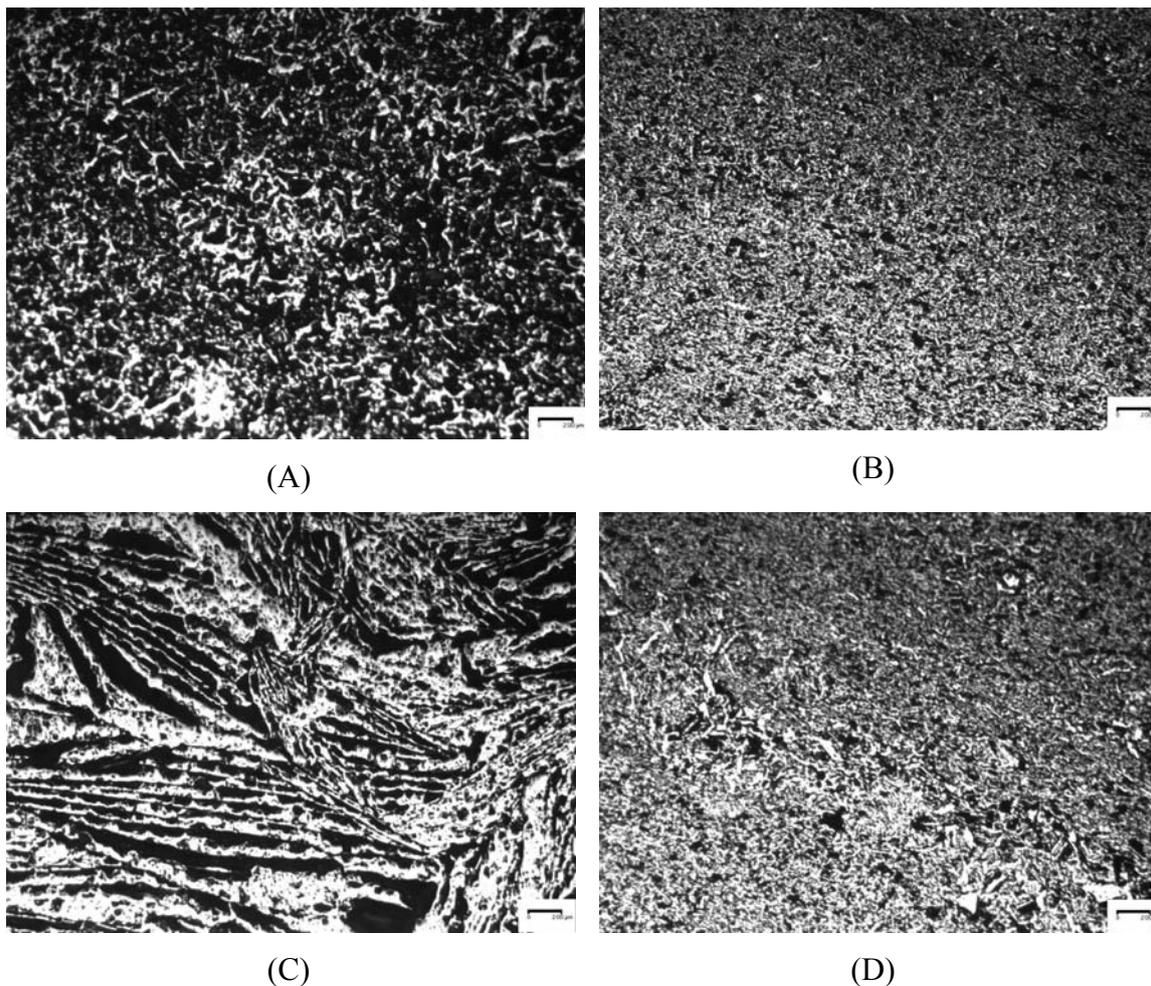


Figura 32 – Imagens das amostras em estudo obtidas das lâminas bipolidas e com uso de luz refletida: (A) e (C) FZ-01; (B) e (D) FZ-02 (escala 1:200 μm)

Para as amostras FZ-11 e FZ-12, as lâminas foram confeccionadas no interior das amostras onde havia cristais de magnetita. É possível perceber os cristais de magnetita inclusos na hematita, com os contornos bem definidos. Com o auxílio da luz refletida, observa-se que no interior dos cristais é nítido o processo de alteração da magnetita, pois há uma diferença na coloração dessas fases, como visto na Figura 33. A Figura 33-B mostra a diferença observada entre a hematita e o contorno de um cristal de magnetita (parte mais clara na foto).

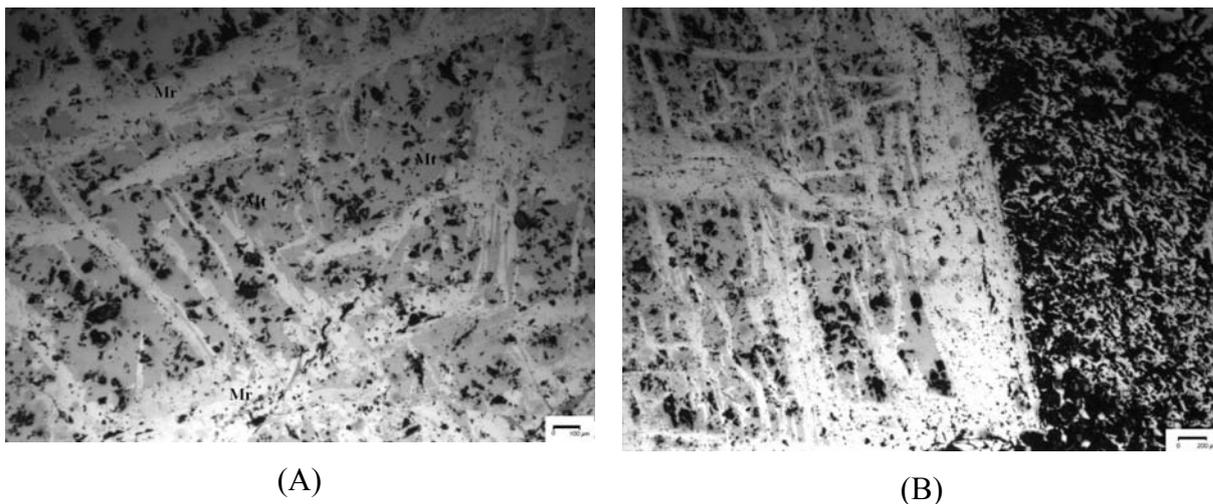


Figura 33 – Imagens das amostras (A) FZ-11 (Mt = magnetita, Mr = martita, escala 1:100 μm) e (B) FZ-12 (escala escala 1:200 μm), obtidas das lâminas bipolidas e com uso de luz refletida.

As lâminas para estudo das inclusões fluidas foram preparadas apenas para as amostras com specularita (FZ-01 e FZ-02), visto que nessa fase a observação de inclusões fluidas é mais visível do que na hematita dura. As inclusões observadas apresentam tamanho variado, indo de 20 μm à 124 μm (Figura 33). Todas as inclusões estudadas eram primárias e trifásicas, porém duas analisadas eram bifásicas. No total, o número de inclusões representativas analisadas foi de 25, sendo que quatro destas inclusões foram enviadas para o laboratório do professor Christopher A. Heinrich, na Suíça, para realizar uma análise mais detalhada por LA-ICP-MS. Como o laboratório não conta com um sistema adequado para analisar minerais opacos, as análises ainda não foram concluídas. Destas quatro enviadas para realizar a análise por LA-ICP-MS, três eram trifásicas e uma bifásica, sugerindo um fluido mais salino. Estas quatro amostras não foram submetidas ao aquecimento, somente ao resfriamento para se identificar a temperatura do eutético e da fusão final do gelo, onde podemos inferir quais os cátions presentes no fluido formador da IF e qual a salinidade deste fluido.

Quanto à morfologia das IF estudadas, a maioria era arredondada, porém há algumas alongadas. A proporção da fase gasosa variou de 0,125 até 0,66 (em relação ao volume total da IF), não indicando nenhuma anormalidade nas IF e as fases sólidas das inclusões trifásicas também variaram entre arredondadas e quadradas (Figura 34).

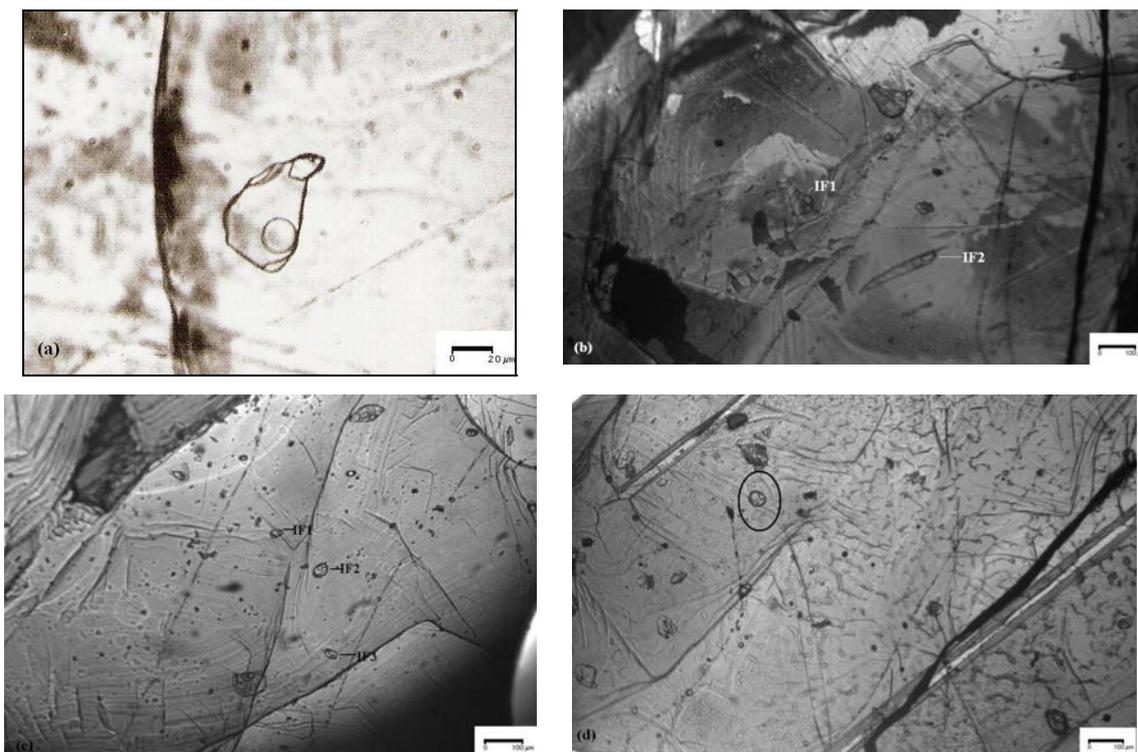


Figura 34 - Inclusões fluidas estudadas na especularita, com formas e tamanhos variados: (a) 34 μm (escala 1:20 μm); (b) IF1= 56 μm , IF2= 124 μm (escala 1:100 μm); (c) IF1=30 μm , IF2= 50 μm , IF3=30 μm (escala 1:100 μm); (d) 40 μm (escala 1:100 μm).

As IF foram submetidas ao resfriamento com nitrogênio líquido até a temperatura de -90°C e ao aquecimento até a temperatura de 320°C . Não foi possível, entretanto, determinar qual a temperatura da fusão da fase sólida, pois acima da temperatura de 320°C , perdeu-se muito a resolução na medida. Os resultados microtermométricos obtidos foram, posteriormente, tratados no software MacFlinCor 0.93, que é específico para interpretação de dados de IF de diversos sistemas químicos, permitindo calcular as isócoras P-T, e que está instalado em um Macintosh [62]. As isócoras P-T são usadas quando se tem um número grande de medidas, com pouca variação dos dados, para se estimar a pressão (litostática) mínima de formação a partir de uma temperatura mínima de homogeneização. Entretanto, para inclusões em especularita esse dado não é muito confiável, visto que esse mineral sofre uma pressão de estresse e não uma pressão litostática. Os resultados tratados são apresentados na tabela 9 e o sistema usado foi $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-[\text{KCl}]$. As inclusões 5, 6, 7, 8 e 12 foram encontradas na amostra FZ-02 e as demais inclusões pertencem a amostra FZ-01. Cabe ressaltar que a amostra FZ-01 foi coletada em um ponto diferente da amostra FZ-02,

apesar da proximidade do local de coleta de ambas. A amostra FZ-02 foi retirada de um ponto mais baixo, bem mais próximo ao solo do que a amostra FZ-01.

Tabela 9 – Valores calculados pelo software MacFlinCor para a amostra de especularita, usando o sistema H₂O-NaCl-[KCl]

Amostra/IF	Vol. Fase Vapor	Temp. eutético (°C)	Tem. fusão gelo (°C)	Temp. homog. (°C)	Salinidade (% NaCl)	T_C * (°C)	P_C * (bar)	Dens. fase líquida (g/cm³)
FZ-02 / 5	0,2	-32	-7	285	10,481	470	478	0,854
FZ-02 /6	0,18	-32	-7	285	10,481	470	478	0,856
FZ-02 /7	0,3	-35	-13,3	281	17,156	534	649	0,922
FZ-02 /8	0,4	-35	-10,5	281,5	14,468	507	577	0,899
FZ-01 /10	0,25	-38	-14,9	275,2	18,535	550	690	0,937
FZ-01 /11	0,3	-42	-13,4	290	17,246	535	652	0,914
FZ-02 /12	0,125	-45	-7	286	10,481	470	478	0,855
FZ-01 /13	0,125	-38	-15	261	18,618	551	693	0,95
FZ-01 /14	0,2	-38	-15	305	18,618	551	697	0,909
FZ-01 /15	0,66	-42	-15	279	18,618	551	693	0,934
FZ-01 /16	0,125	-42	-14,9	276,7	18,535	550	690	0,936
FZ-01 /17	0,33	-45	-13,9	281,2	17,686	540	664	0,925
FZ-01 /18	0,2	-52	-15	268	18,618	551	693	0,944
FZ-01 /19	0,2	-52,5	-15,4	272	18,946	555	703	0,943
FZ-01 /20	0,23	-49	-15	268	18,618	551	693	0,944
FZ-01 /21	0,2	-52	-15,4	272	18,946	555	703	0,943
FZ-01 /22	0,275	-54	-13,4	268	17,246	535	652	0,935
FZ-01 /23	0,28	-54	-11,7	252	15,667	518	608	0,938
FZ-01 /24	0,2	-52	-13,9	265	17,686	540	664	0,941
FZ-01 /25	0,125	-49	-15	270	18,618	551	693	0,942

*T_c = temperatura crítica; P_c = pressão crítica

Os dados obtidos indicam que as IF das amostras FZ-01 e FZ-02 são distintas. As IF da amostra FZ-01 apresentam fluido bastante salino, com valor médio de 18,5% em peso equivalente de NaCl e para amostra FZ-02 a salinidade é menor, sugerindo diluição do fluido. A faixa para os valores da fusão do gelo é relativamente ampla, indo

de -7°C até -15,4°C. Os valores da temperatura obtida para o eutético (entre -32°C a -38°C e entre -42°C a -54°C) sugerem a presença de Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} no fluido, quando comparados aos valores da temperatura do eutético para diferentes sistemas (tabela 10) [22]. A presença destes cátions pode estar relacionada a presença de evaporitos, como citado na literatura [55]. Em nenhuma medida foi observada a evidência de metaestabilidade, nem a presença de hidratos nas IF. A metaestabilidade pode persistir em grandes intervalos de temperatura, pressão e tempo geológico [19]. O tipo mais comum de metaestabilidade surge da ausência de uma ou mais fases que poderiam ter-se nucleado em uma inclusão após alguma mudança nas condições físicas. Os processos de nucleação são baseados na formação espontânea de um conjunto de átomos, íons ou moléculas na configuração de uma nova fase, mais estável, de tamanho adequado para evitar a eliminação imediata ou dispersões por forças, como tensão superficial [19]. Não foram observadas fases carbônicas nas IF estudadas. Os valores obtidos para a temperatura de homogeneização (entre 252°C e 305°C) indicam que o fluido foi aprisionado em temperaturas bastante elevadas. Os histogramas de frequência das temperaturas do eutético, da fusão do gelo e da homogeneização são apresentados nas Figuras 35, 36 e 37.

Tabela 10 - Dados de fase selecionados para sistemas aquo-salinos considerados mais relevantes para inclusões fluidas aquosas [22]

Sistemas salinos	Temperatura eutética (°C)	Fases sólidas
H ₂ O-NaCl-CaCl ₂	-55 (-52)	Gelo+NaCl.2H ₂ O+ CaCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-MgCl ₂ -CaCl ₂	-52.2	Gelo+MgCl ₂ .12H ₂ O+ CaCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-KCl-CaCl ₂ *	-50.5	Gelo+CaCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-CaCl ₂	-49.5	Gelo+CaCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-NaCl-FeCl ₂	-37.0	Gelo+NaCl.2H ₂ O+ FeCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-FeCl ₂	-35.0	Gelo+FeCl ₂ .6H ₂ O
H ₂ O-NaCl-MgCl ₂	-35.0	Gelo+NaCl.2H ₂ O+ MgCl ₂ .12H ₂ O
H ₂ O-MgCl ₂	-33.6	Gelo+MgCl ₂ .12H ₂ O
H ₂ O-NaCl-KCl*	-23.5 (-22.9)	Gelo+NaCl.2H ₂ O
H ₂ O-NaCl	-21.2	Gelo+NaCl.2H ₂ O
H ₂ O-KCl*	-10.6	Gelo

* Dados incertos para KCl.nH₂O hidratado, portanto, não incluídos

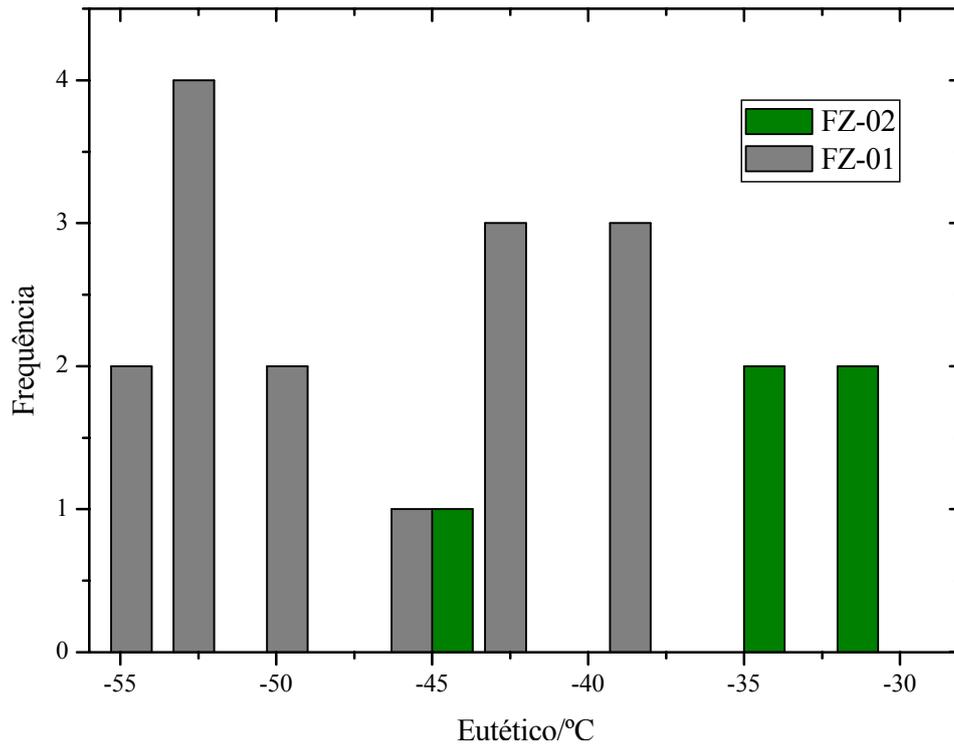


Figura 35 - Histograma de frequência da temperatura do eutético para as IF estudadas

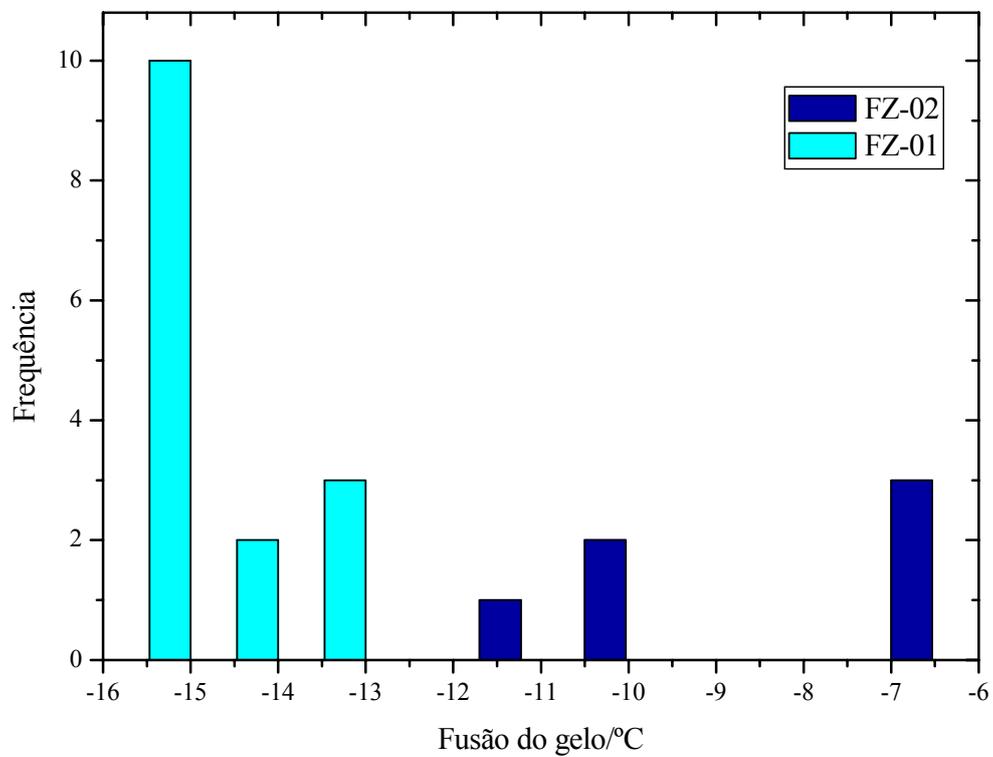


Figura 36 - Histograma de frequência da temperatura da fusão do gelo para as IF estudadas

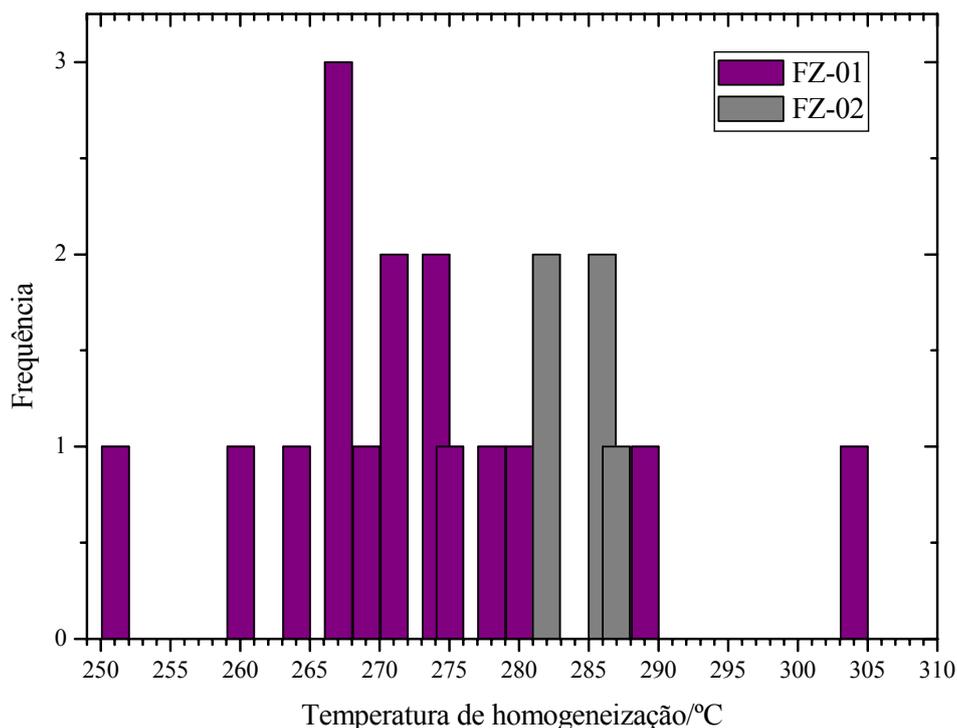


Figura 37 - Histograma de frequência da temperatura de homogeneização para as IF estudadas

Comparando os resultados obtidos com dados da literatura para outros depósitos [23, 51, 52, 53, 55, 56] percebe-se que os fluidos do depósito de Fazendão assemelham-se aos fluidos do depósito de Timbopeba, também no setor leste do QF e próximo ao depósito de Fazendão. Observa-se que há uma superposição em termos da salinidade entre Timbopeba e Fazendão, porém os fluidos de Fazendão apresentam temperaturas mais elevadas. Os dados das análises das IF para os depósitos já estudados, e que foram aqui comparados com o depósito em estudo são apresentados na tabela 11 e Figura 38. Observa-se no gráfico da Figura 38 que os fluidos de Fazendão apresentam características intermediárias aos fluidos do depósito de Conceição (formação anterior) e do depósito de Itabira (formação posterior).

Tabela 11 – Comparação entre os dados obtidos por microtermometria para diferentes depósitos de minério de ferro do QF

Localização do Depósito	Tipo IF	Temp. Eutético (°C)	Temp.Fusão do gelo (°C)	Temp. Homog. (°C)
Fazendão	Trifásicas (uma bifásica)	-32 a -38 e -42 a -54	-7 a -15,4	261 a 305
Conceição [25]	Bifásicas, trifásicas e multifásicas	-50 a -60	-10 a -24	140 a 205
Gongo Soco [55]	Multifásica	-28 a -30	-6,2 a -8	148,1 a 167,4
Fábrica [55]	Multifásica	-28	-7,5 a -9,8	217,9 a 228,9
Córrego Feijão [55]	Multifásica	-27,5 a -29	-4,5 a -7,3	189,3 a 203,8
Itabira [55]	Multifásica	-33,5 a -38,2	-14,3 e -27	275 a 362,3
Timbopeba [63]	Bifásicas e trifásicas	-43	-15	160 a 180
Serra do Sapo/Supergrupo Espinhaço [64]	Bifásicas	-27,8	-6 a -8	240 a 260

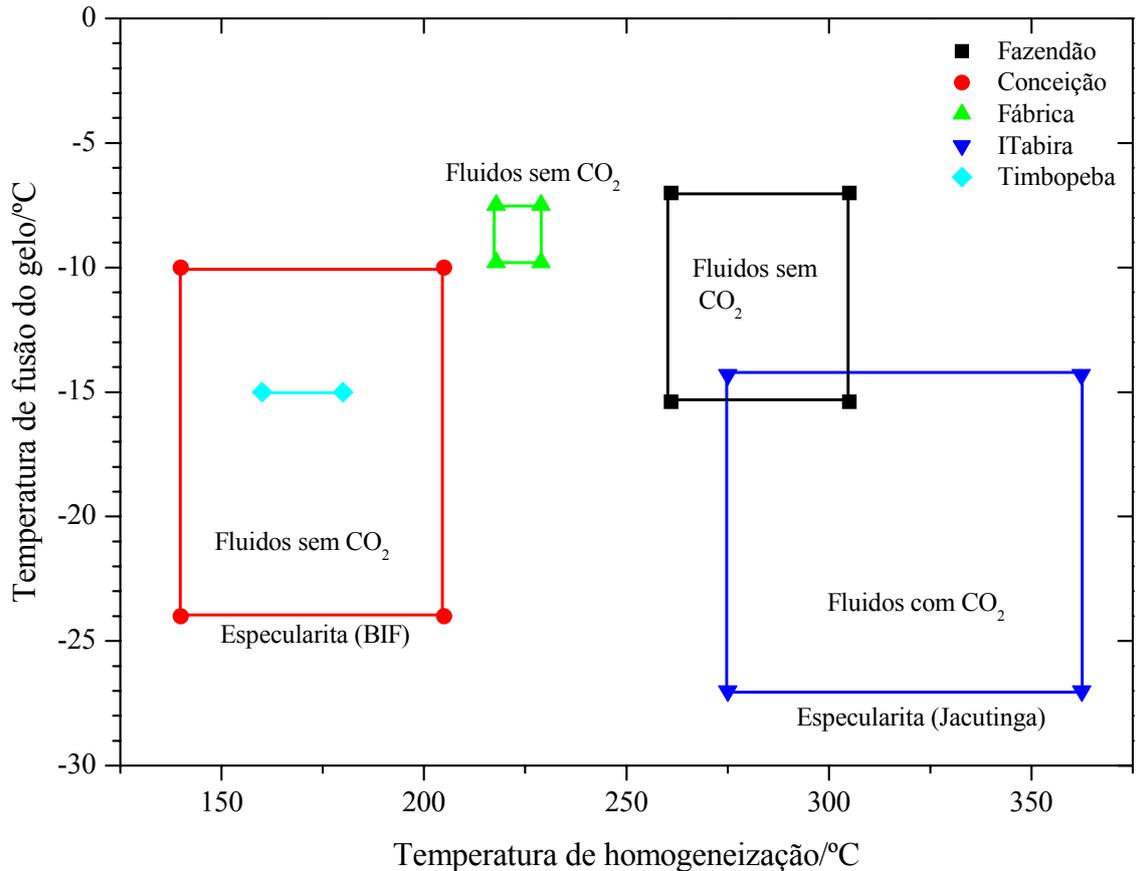


Figura 38 – Gráfico comparativo entre os dados obtidos por microtermometria para os depósitos de Fazendão, Conceição [25], Fábrica [55], Itabira [55] e Timbopeba [63]

Para o depósito de Timbopeba foi possível realizar uma análise química mais detalhada por LA-ICP-MS (Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry). Através desta análise foi possível identificar no hospedeiro (especularita) os seguintes elementos: Fe, Al, S, Mn, Pb e Ce. Entretanto no fluido mineralizador (contido na IF) foram detectados Fe, Na, Mg, Ca, Ba, Sr, Cs, Rb, Al, Mn, S, Pb e Ce. A presença de Ce tanto no hospedeiro (especularita) quanto na inclusão sugere um ambiente de formação oxidante, visto que anomalias negativas do lantanídeo Ce^{4+} é indicador de condições oxidantes [65, 66].

As diferenças observadas nas amostras FZ-01 e FZ-02 são apresentadas na tabela 12. Pode-se concluir que cada uma das amostras representa uma geração de especularita. As características dos cristais e das IF da amostra FZ-01 sugerem que está é mais antiga que a amostra FZ-02, sendo formada anteriormente e que houve uma diluição no fluido da especularita da amostra FZ-02. Essa tendência de formação é

muito parecida com a proposta para o depósito de ferro da Serra do Sapo [64], onde há duas gerações de hematitas, com diluição do fluido mineralizador.

Tabela 12 – Comparação entre as amostras FZ-01 e FZ-02

Característica	FZ-01	FZ-02
Tamanho e hábito dos cristais	Maiores, entre granulares e tabulares	Menores, mais granulares
Tamanho e morfologia das IF	Menores, mais arredondadas	Maiores, mais alongadas
Temperatura de fusão do gelo (°C)	-13 a -15	-7 a -13
Temperatura do eutético (°C)	-42 a -54	-32 a -38; -45
Temperatura de homogeneização (°C)	252 a 281; 290 a 305	281 a 286
Salinidade (%p/p equiv. NaCl)	15,6 a 18,9	10,5 a 14,5; 17,2
Orientação nos cristais de specularita	Incipiente até bem orientados	Todos orientados

CAPÍTULO 4 – CONCLUSÕES

As caracterizações realizadas mostraram que as hematitas estudadas da mina de Fazendão, no setor leste do Quadrilátero Ferrífero podem ser classificadas como minério de alto teor, isto é, o teor de Fe encontrado é maior que 64%. A difração de raios X com fonte de luz síncrotron indicou a hematita como fase mineralógica dominante e como fases em menor proporção foi possível identificar quartzo, goethita e magnetita. Nenhuma reflexão característica de maghemita foi identificada. As amostras apresentam orientação preferencial. Não foi identificada nenhuma transição cristalográfica a baixas temperaturas. Os resultados do refinamento estrutural Rietveld, obtidos através do programa FullProf, forneceram os parâmetros das células unitárias das fases cristalográficas presentes nas amostras e foi possível verificar uma diminuição nos valores do parâmetro a para a fase hematita, indicando uma substituição isomórfica de Fe^{3+} por Al^{3+} . Os valores calculados para essa substituição indicaram valores muito pequenos.

Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer confirmaram a predominância de hematita em todas as amostras, e também confirmou a presença de magnetita em duas amostras (FZ-11 e FZ-12), não sendo verificada a presença de maghemita. Os resultados da espectroscopia Mössbauer obtidos para as amostras FZ-01 e FZ-02 sugerem um gradiente de produtos de oxidação da magnetita a hematita, sendo observada mais de uma hematita, indicando que essa oxidação é lenta e, possivelmente, incompleta. Em todas as análises a 110 K, a transição de Morin foi observada, indicando que apesar de ocorrer substituição Fe^{3+} por Al^{3+} nas hematitas, essa substituição acontece em pequena proporção ($\text{Al} > 0,09 \text{ mol mol}^{-1}$); a transição de Morin foi também observada nas medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura, para a amostra FZ-12. As medidas de suscetibilidade magnética indicaram, ainda, a transição de Verwey, característica de magnetita.

A caracterização química dos fluidos contidos nas inclusões fluidas mostrou que as duas amostras de minério especularítico são de gerações diferentes. A amostra FZ-01 é mais antiga, preservando cristais maiores e foi formada por um fluido mais salino, enquanto que a amostra FZ-02 foi formada posteriormente, visto que o fluido formador é menos salino, indicando uma diluição do fluido, que contém Ca^{2+} , Mg^{2+} e Fe^{2+} , de acordo com as temperaturas encontradas para o eutético. Porém, ambas foram formadas a altas temperaturas. Os valores obtidos são concordantes com estudos realizados em

outros depósitos do Quadrilátero Ferrífero, como por exemplo, os depósitos de Conceição, Itabira e Timbopeba. Esses resultados sustentam os resultados obtidos do refinamento estrutural, que indicam um gradiente de oxidação em ambas as amostras especularíticas, sendo que esse gradiente é maior na amostra FZ-01 (de formação anterior) do que na amostra FZ-02 (de formação mais recente).

Todos os resultados não mostraram a presença de maghemita, ou pelo menos, não foram preservadas evidências de intermediários na oxidação da magnetita a hematita, levando a conclusão de que neste depósito a transformação magnetita → hematita é direta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MELO, V.F., & ALLEONI, L.R.F. (eds). *Química e mineralogia do solo – parte 1 – Conceitos Básicos*. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, 1ª Ed, p. 505-572, 2009.
- [2] CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. *The iron oxides: structure, properties, reactions occurrence and uses*. 2. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 664 p.
- [3] KÄMPF, N.; CURI, N. *Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos*. In: TÓPICOS EM CIÊNCIA DO SOLO. Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Viçosa, v. 1, p. 107-138, 2000.
- [4] SILVA, F.D. *Identificação e caracterização de Óxidos de Ferro com Estrutura do Espinélio em Pedossistemas Desenvolvidos de Tufito da Região do alto Paranaíba, MG*. Dissertação de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte, 2003, 74p.
- [5] VERWEY, E.J. *Electronic Conduction of magnetite (Fe_3O_4) and its transition point at low-temperature*. Nature, v.44, p.327-328, 1939.
- [6] COUCEIRO, P.R.C.. *Características Químico-Mineralógicas de Óxidos de Ferro e de Caulinita de Perfis de Solos da Região de Manaus, Amazônia*. Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, 2004, 194p.
- [7] BOWEN, L. H.; DE GRAVE, E. *Mössbauer spectra in external field of highly substituted aluminous hematites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 136, p. 6-10, 1995.
- [8] DNPM, - Departamento Nacional de Produção Mineral. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br> > Acesso em: 09/04/2010.

- [9] ENDO, I. *Análise Estrutural Qualitativa no minério de ferro e encaixantes, na mina de Timbopeba-Borda Leste do Quadrilátero Ferrífero, Mariana-MG*. UFOP, Dissertação de Mestrado, 1998, 73p. il.
- [10] UHLEIN, A.; OLIVEIRA, H.A. *História Geológica do Quadrilátero Ferrífero*. Revista Ciência Hoje, vol. 27, nº 160, p.68-71, 2000.
- [11] ALKMIM, F.F.; MARSHAK,S. *Transamazonian Orogeny in the Southern São Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: evidence for Paleoproterozoic collision and collapses in the Qaudrilátero Ferrífero*. Precambrian Research 90: 29-58, 1998.
- [12] ROSIÈRE, C. A.; CHEMALE Jr, F. *Itabiritos e Minérios de Ferro de Alto Teor do Quadrilátero Ferrífero – uma visão geral e discussão*. Geonomos 8 (2): 27-43, 2000.
- [13] ROSIÈRE, C.A. et al. *Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite*. Journal of Structural Geology 23: 1429-1440, 2001.
- [14] ROSIÈRE, C.A.; CHEMALE Jr., F.; GUIMARÃES, M.L.V.. *Um Modelo para a Evolução Microestrutural dos Minérios de Ferro do Quadrilátero Ferrífero. Parte I- Estruturas e Recristalização*. Geonomos 1 (1): 65-84, 1993.
- [15] Revista Minérios e Minerale, ed. 298, 26/09/2007 – http://www.minerios.com.br/index.php?id_materia=130
- [16] http://pt.wikipedia.org/wiki/Catas_Altas, visitada em 23/03/2010
- [17] FUZIKAWA, K. *Inclusões Fluidas: Métodos Usuais de estudo e aplicações*. Contribuições à Geologia e à Petrologia – SBGM, p. 29-44, 1985.
- [18] SORBY, H.C. *On the microscopic structure of crystals, indicating the origin of minerals and rocks*. Quart. Jour. Geol. Soc. London, 14(1): 453-500, 1858.

- [19] ROEDDER, E. *Reviews in Mineralogy*, v.12, Mineralogical Society of America, 1984.
- [20] GOLDSTEIN, R.H. & REYNOLDS, T.J. *Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals*: Society for Sedimentary Geology Short Course 31, 199p. 1994.
- [21] STUDENT, J.J. AND BODNAR, R.J. *Synthetic Fluid Inclusions XIV: Coexisting Silicate Melt and Aqueous Fluid Inclusions in the Haplogranite-H₂O-NaCl-KCl System*. *Journal of Petrology*, 40 (10): 1509-1525, 1999.
- [22] SHEPHERD, T.; RANKIN, A.H.; ALDERTON, D.H.M. *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*. Blackie & Son Limited, 1985, 238p.
- [23] CABRAL, A.R. et al. *Hydrothermal origin of soft hematite ore in the Quadrilátero Ferrífero of Minas Gerais, Brazil: petrographic evidence from the Gongo Soco iron ore deposit*. *Applied Earth Science (Trans. Inst. Min. Metall. B)* 32:279-286, 2003.
- [24] ROSIÈRE, C.A. et al., *The Itabirites of the Quadrilátero Ferrífero and Related High-Grade Iron Ore Deposits: An Overview*. *Reviews in Economic Geology*, v.15, p.223-254, 2008.
- [25] ROSIÈRE, C.A.; RIOS, F.J.. *The origin of hematite in high-grade iron ores based on infrared microscopy and fluid inclusion studies: the example of the Conceição mine, Quadrilátero Ferrífero, Brazil*. *Economic Geology*, 99: 611-624, 2004.
- [26] SPIER, C.A. et al., *Mineralogy and trace-element geochemistry of the high-grade iron ores of the Águas Claras Mine and comparison with the Capão Xavier and Tamanduá iron ore deposits, Quadrilátero Ferrífero, Brazil*. *Mineralium Deposita* 43:229-254, 2008
- [27] VILELA, R.A. et al., *Petrografia do minério hematite compacta da Mina de Tamanduá (Quadrilátero Ferrífero, MG)*. *REM* 57(3):157-164, 2004

- [28] 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.
- [29] FABRIS, J.D. et al., *Iron-rich spinels from Brazilian soils*. Hyperfine Interactions 110: 23-32, 1997.
- [30] MOURA, C.S. et al., *Iron oxides of a magnetic soil derived from dolomitic itabirite*. Hyperfine Interactions (C) 4:17-23, 1999.
- [31] SANTANA, G. P. et al., *Magnetite and its transformation to hematite in a soil derived from steatite*. Rev.Bras.Ci. Solo, 25:33-42, 2001.
- [32] COLOMBO, U.; GAZZARRINI, F.; LANZAVECCHIA, G.; SIRONI, G. *Magnetite Oxidation: A Proposed Mechanism*. Science, v.147, n.3661, p.1033, 1965.
- [33] OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. Vol.2., Rio de Janeiro, LTC, p.180-193, 1982.
- [34] MEHRA, O. P. & JACKSON, M. L. *Iron oxide removal from soils and clay by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate*. In: CLAYS AND CLAY MINERALS, 7., London, 1960. Proceedings. London, 1958, v. 7, p. 317-327.
- [35] JACKSON, M. L.; LIM, C. H. & ZELAZNY, L. W. Oxides, hydroxides, and aluminosilicates. In: A. KLUTE. (Ed.) *Methods of Soil Analysis: Part I. Physical and Mineralogical Methods* American Society of Agronomy, Madison: Soil Science Society of America, 1986. p. 101-150.
- [36] COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; MCCAULEY, J.; FABRIS, J.D. *A portable soil magnetometer*. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, 7(1), 25-30, 1992.
- [37] FARIA, C.C. de, et al., *Estudo de Materiais pela técnica de susceptibilidade magnética AC*. Revista Brasileira de Ensino de Física. Vol. 22, nº3, p. 416-420, 2000

- [38] BISH, L.D.; POST, E. J.; *Reviews in Mineralogy*, vol. 20, Modern Powder Diffraction; The Mineralogical Society of America, Washington ,D.C.,1989.
- [39] GOMES, C.B.(coord.) *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. São Paulo, Ed. Edgar Blüncher, PROMINÉRIO, 1984. 218p. il.
- [40] CULLITY, B.D. *Elements of X ray Diffraction*; Addison-Wesley Pub. Company, Inc., London; 1967.
- [41] <http://www.lnls.br>, acessado em 26.05.08.
- [42] SILVA, F.D. *Características Químicas e Cristalino-Estruturais de Ferritas Naturais do Tipo Espinélio de Pedossistemas Magnéticos Representativos, em Minas Gerais*. UFMG, tese de doutorado, 2008, 168p. il.
- [43] YOUNG, R.A. *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press, 1995. 298p.
- [44] MÖSSBAUER, R. L. *The Discovery of the Mössbauer Effect*. *Hyperfine Interactions*, 126:1-12, 2000.
- [45] McCAMMON, C. *Mössbauer Spectroscopy of Minerals*. *Physics and Crystallography*, p.332-347, 1995.
- [46] FERREIRA, B.A. *Caracterização Físico-Química de Minerais Ferruginosos de um Pedossistema Desenvolvido de Basalto*. UFMG, dissertação de mestrado, 1995, 99p. il.
- [47] FABRIS, J.D. & COEY, J.M.D. *Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe 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.
- [48] DICKSON, D.P.E.; BERRY, F.J., *Mössbauer Spectroscopy*, Cambridge University Press, 1986.

[49] LONG, G. J. *Basic concepts of Mössbauer spectroscopy*. Vol. 1, New York, Plenum, 1984.

[50] VANDENBERGHE, R. E. *Mössbauer spectroscopy and applications in geology*. In: INTERNATIONAL TRAINING CENTER FOR POSTGRADUATE SOIL SCIENTISTS. Belgium: Geological Institute. 1991.

[51] SAMSON, I.; ANDERSON, A.; MARSHALL, D. *Fluid Inclusions – Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada, v. 32, 2003. 374 p.

[52] MACHADO, G.A.A.; SILVA, A.M.L.; SCHORSCHER, H.D.. *Termogravimetria e Análise Térmica Diferencial em Esmeraldas das Jazidas de Capoeirana e Belmont (MG)*. Anais Assoc. Bras. Quím., 47(4), 338-341, 1998.

[53] RIOS, F.J. et al. *Aplicação da luz infravermelha (IV) no estudo petrográfico e de inclusões fluidas em minerais opacos*. RBG, 30 (4): 773-784, 2000.

[54] CAMPBELL, A.R.; HACKBARTH, C.J.; PLUMLEE, G.S.; PETERSEN, U. *Internal Features of Ore Minerals seen with the Infrared Microscope*. Economic Geology, 79: 1387-1392, 1984.

[55] LÜDERS, V.; ROMER, R.L.; CABRAL, A.R., SCHMIDT, C.; BANKS, D.A.; SCHNEIDER, J.. *Genesis of itabirite-hosted-Au-Pd-Pt-bearing hematite-(quartz) veins, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil: constraints from fluid inclusion infrared microthermometry, bulk crush-leach analysis and U-Pb systematics*. Mineralium Deposita, 40(3): 289-306, 2005.

[56] PIRES, F.R.M.; PASIN, D.A.B.; BITTENCOURT, B.R.; PILOTTO, D. *Origin of the hard hematite deposits of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil – Field, Textural and Fluid Inclusion Studies*. Iron Ore Conference, Fremantle, WA, 21 September 2005.

[57] MORIN, F.J. *Magnetic Susceptibility of α -Fe₂O₃ and α -Fe₂O₃ with added titanium*. Phys. Rev., 78, 819-820, 1950.

[58] KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. *Avaliação da Estimativa de Substituição de Fe por Al em Hematitas de Solos*. Rev. Bras. Cien. Solo 22, 209-213, 1998.

[59] BOWEN, L. H. & DE GRAVE, E. Mössbauer spectra in external field of highly substituted aluminous hematites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 136, p. 6-10, 1995.

[60] DE GRAVE, E.; BOWEN, L. H. & WEED, S. D. Mössbauer study of aluminum substituted hematites. *Journal of Magnetim and Magnetic Materials*, v. 27, n. 1, p. 98-108, 1982.

[61] STEVENS, J.G.; KHASANOV, A.M.; MILLER, J.W.; POLLAK, H.; LI, Z..(eds). *Mössbauer Mineral Handbook*. Mössbauer Effect Data Center, North Carolina, USA, p.752, 2002

[62] BROWN, P. E.; HAGEMANN, S. G. MacFlinCor: a computer program for fluid inclusion data reduction and manipulation. In: DE VIVO, B.; FREZZOTTI, M. L. (Eds.) *Fluid Inclusions in Minerals: methods and applications*. Blaksburg: Virginia Tech., 1994. p. 231-250.

[63] PEREIRA, A. R. P.; RIOS, F. J.; ROSIÈRE, C. A.; CHAVES, A. O.; TUBRETT, M. *Estudo de Inclusões Fluidas em Especificidades da mina de Timbopeba (Quadrilátero Ferrífero, MG) utilizando Microscopia e Microtermometria de Infravermelho e LA-ICP-MS*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA, 43, 2006, Aracaju. *Anais...* São Paulo: SBG, 2006. v.1, p.307.

[64] LIMA, T.A.F., *Estudo de Inclusões Fluidas em Hematitas e em Quartzo Associado das Formações Ferríferas da Serra do Sapo, Conceição do Mato Dentro, MG*. CDTN, dissertação mestrado, 2009, 187p. il.

[65] JELINEK, A.R. et. al. *Ocorrência de gorceixita e de inclusões sólidas de halita em fluorita da Jazida Nova Fátima: Implicações na gênese da mineralização do distrito fluorítico de Santa Catarina*. RBG, 33(3):363-370, 2003.

[66] COELHO, M.R.; VIDAL-TORRADO, P. *Cério (Ce) em Ferricretes nodulares desenvolvidos em solos da formação adamantina*. Sci. Agríc., v.57, n.2, p.329-336, 2000.

ANEXOS

1 – GLOSSÁRIO

Máfico: mineral ferro-magnsiano das rochas ígneas, como por exemplo, mica, piroxênio, anfibólio etc. Os minerais máficos são de cor escura.

Autigênica: Componente de uma rocha formado no lugar de origem da rocha.

Orogênese: Conjunto de processos geológicos que resultam na formação de uma cadeia de montanhas (orógeno) e relacionado com a tectônica compressional de placas tectônicas.

Transamazônico: ciclo geodinâmico mais importante na formação da crosta continental da Plataforma Sul-Americana, desenvolvido no Paleoproterozóico, entre 2,26 Ga e 1,86 Ga. Registros geocronológicos indicam que o Ciclo Orogênico Transamazônico, amplamente distribuído, foi provavelmente o mais importante evento de formação da crosta continental.

Brasiliano: ciclo geodinâmico desenvolvido de forma diacrônica na Plataforma Sul-Americana que inicia com a Tafrogênese Toniana (regime extensional com formação de riftes) entre ~950 Ma e 800 Ma e termina entre 510 Ma e 490 Ma com o colapso dos orógenos e transição para um novo regime extensional. O climax orogênico, entre 670 Ma e 550 Ma, está associado a intenso tectonismo, metamorfismo de alto grau e expressiva granitogênese. Esse importante ciclo geodinâmico, supercontinental, envolvendo a Plataforma Sul-Americana, foi responsável pela formação, durante o Neoproterozóico, de extensas faixas dobradas nas regiões Nordeste, Centro-Oeste, Sudeste e Sul do Brasil. Sua história inicia com a fissão (fragmentação) do supercontinente Rodinia e termina com a fusão (aglutinação) do Gondwana.

Arqueano: éon da escala de tempo geológico com registros na Terra que se estende de mais de 3.950 milhões de anos até 2.500 milhões de anos. O Arqueano apresenta a seguinte subdivisão, da era mais antiga para a mais nova: Eo, Paleo, Meso e NeoArqueano com limites propostos de 3.950, 3.600, 3.200, 2.800 e

2.500 milhões de anos, respectivamente (International Chart da IUGS de 2002) em substituição a antiga subdivisão em Arqueano inferior, médio e superior. Não são identificados períodos arqueanos.

Proterozóico: éon da escala de tempo geológico que sucede o éon Arqueano e antecede o eon Fanerozóico, compreendendo o intervalo de tempo entre 2.500 e 540 milhões de anos atrás. O Proterozóico é subdividido nas eras:

- **Paleoproterozóico** (2,5 Ga - 1,6 GA),
- **Mesoproterozóico** (1,6Ga - 1,0 Ga) e
- **Neoproterozóico** (1,0Ga - 542Ma).

Fanerozóico: éon da escala de tempo geológico que engloba os períodos Paleozóico, Mesozóico e Cenozóico, estendendo-se de 570 milhões de anos atrás até os dias de hoje, e que se caracteriza por ter havido grande desenvolvimento da vida na Terra.

Infracrustal: mineral, rocha ou processo geológico desenvolvido dentro da crosta terrestre como as rochas plutônicas e a migmatização.

Supracrustal: Mineral, rocha ou processo geológico desenvolvido sobre a crosta terrestre como as rochas sedimentares e vulcânicas, os processos exógenos de intemperismo e erosão.

Filito: rocha metamórfica de granulação fina, intermediária entre o micaxisto e a ardósia, constituída de minerais micáceos, clorita e quartzo, apresentando ótima divisibilidade. Tem comumente aspecto sedoso, devido à sericita. Origina-se, em geral, de material argiloso por dinamometamorfismo e recristalização. Comum no proterozóico brasileiro.

Singenético: Refere-se a processo, fenômeno, estrutura, textura ou material (mineral, rocha, minério) desenvolvido ou formado ao mesmo tempo em que ocorria a deposição e acumulação de sedimentos, caso de rochas sedimentares, ou em que a rocha estava se constituindo.

Epigenético: Refere-se a processo, fenômeno, estrutura, textura ou material (mineral, rocha, minério) desenvolvido ou formado após a constituição da rocha. O termo epigenético é de grande aplicação em estudos metalogenéticos, referindo-se a processos de concentração de minério superimpostos ou posteriores aos de constituição da rocha hospedeira do minério.

Cataclase: Deformação de uma rocha com fraturamentos e rotações de seus constituintes sem recristalizações minerais significativas. Processo relacionado ao metamorfismo dinâmico ou cataclástico, em que os componentes minerais tem comportamento (reologia) frágil, predominantemente rúptil ou quebradiço, durante a ação metamórfica, favorecendo a geração de texturas de degradação com grãos minerais rotacionados, encurvados, fissurados e quebrados em grãos menores (sub-grãos) e com crescimento metamórfico muito limitado ou inexistente. A rocha com cataclase significativa denomina-se cataclasito.

Foliação: processo ou propriedade de divisão em placas ou lâminas, devido ao arranjo paralelo e à clivagem dos minerais.

Água meteórica: água derivada da atmosfera.

Ganga: parte não aproveitável da massa de uma jazida filoniana. Designação aplicada no caso de minérios metálicos.

Deformação: modificação de uma rocha em forma ou em volume produzida por esforços. Quando a modificação se dá só em volume, chama-se dilatação, e quando é em forma, distorção.

Cavalgamento (falha de cavalgamento): Falha inversa de baixo ângulo e com mergulho menor do que 15°, ocorrendo a sobreposição de rochas mais antigas sobre rochas mais jovens.

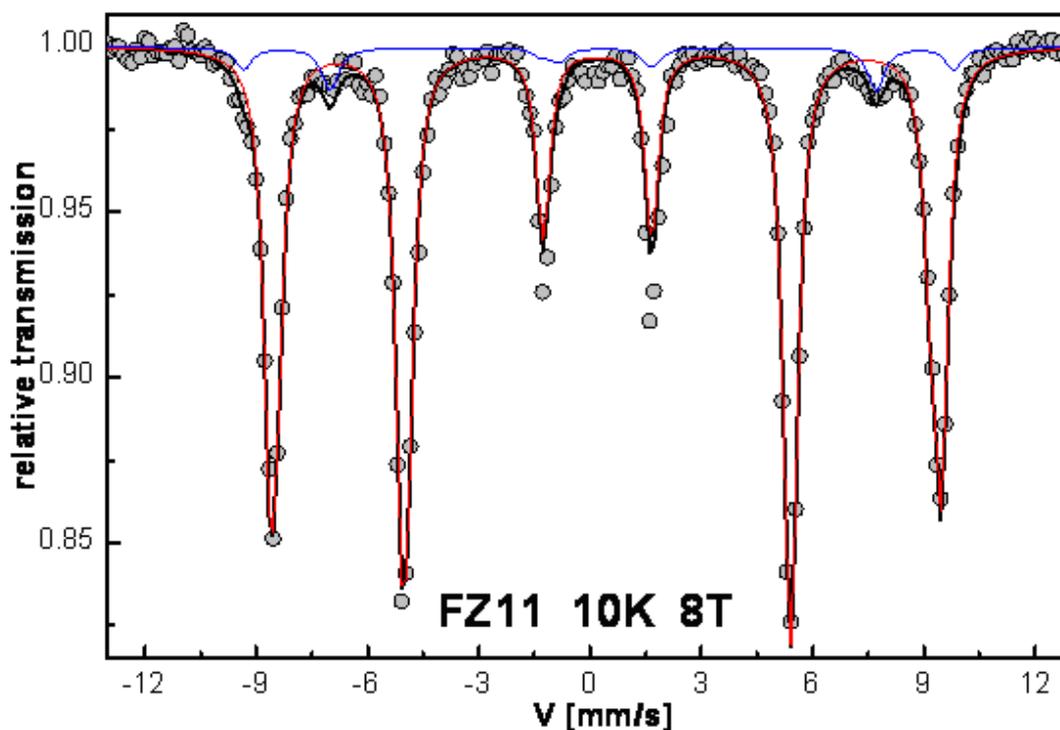
Charneira: linha formada pela intersecção do plano axial de uma dobra com uma determinada camada.

Sinclinal: Dobra côncava para cima em uma sequência de camadas com sucessão estratigráfica normal, mais jovens para cima. Com a atuação progressiva dos processos erosivos, as regiões de sinclinais (onde a mesma camada é mais baixa do que nas anticlinais associadas) tendem a formar relevos positivos, enquanto que às de anticlinais, frequentemente desventradas por erosão, formam as partes baixas do relevo

Metamorfismo: processos de transformações mineralógicas, texturais e estruturais de uma rocha pré-existente ou protólito sob a ação de variáveis temperatura e/ou pressão (litostática, dirigida e/ou de fluidos) sem mudança química significativa e no estado sólido.

Evaporitos: rocha sedimentar que apresenta camadas de minerais salinos, sendo o principal a halita, estes são depositados diretamente de salmouras e condições de forte evaporação e precipitação de bacias de sedimentação restritas, quentes e subsidentes.

2 – ESPECTRO MÖSSBAUER COM CAMPO APLICADO DE 8 T, A 10 K, PARA A AMOSTRA FZ-11



Espectro Mössbauer com campo aplicado de 8 T, a 10 K para a amostra FZ-11

A análise de espectroscopia Mössbauer com campo aplicado de 8 T, a 10 K para a amostra FZ-11 foi realizada pelo professor Jean-Marc Greneche, da Université du Maine, França. O resultado obtido mostra um bom ajuste para a hematita, cerca de 93%, e um subspectro (cerca de 7% da área) que pode ser atribuído a magnetita que estaria ordenada a esta temperatura. O valor do Bhf de 53.4 T e o valor de ε de $+0.48 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ indicam a presença de hematita, evidenciando a transição de Morin para a hematita (valor positivo de ε). Observa-se, portanto, que este resultado é concordante com o resultado obtido para a mesma amostra a 298 K.

3 – ARTIGOS PUBLICADOS

Pereira, A.R.P.; Fabris, J.D.; Rios, F.J.; Rosière, C.A.; Couceiro, P.R.C.; Furlan, F.; Menezes, L.M. Hematite from a Mining Area on the East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Hyperfine Interact* (2010) 195:69-76.

Pereira, A.R.P.; Fabris, J.D.; Rios, F.J.; Rosière, C.A. Iron Oxides of Fazenda Deposit, East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. *Journal of Physics: Conference Series*, 217 (2010) 012059.

Hematite from a mining area in the east border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil

Ana Rosa Passos Pereira · José Domingos Fabris · Francisco Javier Rios · Carlos Alberto Rosière · Paulo Rogério da Costa Couceiro · Fábio Furlan Ferreira · Lucas Morais de Menezes

Published online: 26 September 2009
© Springer Science + Business Media B.V. 2009

Abstract Iron oxides are dominant minerals in many geo-domains of economical interest, as iron ore mines. Knowing the main mineral transformation pathways is a fundamental step to plan prospecting new mineral deposits. This study aimed at contributing to a better understanding of the chemical and mineralogical processes related to the genesis and transformations of iron oxides involving hematite in an iron-ore mine of the east border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Two representative geo-samples were analyzed with synchrotron radiation X-ray diffraction (XRD), ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, X-ray fluorescence and saturation magnetization (σ) measurements. The iron content varied from 65 to 69 mass% Fe. From XRD data, hematite is indeed the major mineral for all samples but characteristic reflections of goethite and magnetite also appear. For the magnetic

A. R. P. Pereira (✉) · J. D. Fabris · L. M. de Menezes
Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais,
31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil
e-mail: arpp@qui.dout.ufmg.br

A. R. P. Pereira · F. J. Rios
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 31270-901 Belo Horizonte,
Minas Gerais, Brazil

C. A. Rosière
Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais,
31270-901 Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

P. R. da Costa Couceiro
Departamento de Química, Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Brazil

F. F. Ferreira
Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Campinas, São Paulo, Brazil

Iron Oxides of Fazendão Deposit, East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil

A R P Pereira^{1,2}, F J Rios², C A Rosière³, J D Fabris¹

¹Departamento de Química – Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, Minas Gerais, Brasil

³Instituto de Geociências – Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil

E-mail: arpp@qui.dout.ufmg.br

Abstract. The iron oxides highly influence the soil structure and aggregation of mineral particles in soil. They also play an important role in some economical variables, as those related to the use of land for agriculture practices or mineral exploitation, in ore mining activities. About 60 % of all industrial activities on iron processing in Brazil is based on ores mined in the geodomain of Quadrilátero Ferrífero, state of Minas Gerais, Brazil. Samples of a mining area for iron, the Fazendão Deposit in the east border of Quadrilátero Ferrífero have been studied in an attempt to contribute to a better understanding of the key chemical and mineralogical pathways related to the formation and transformation of iron oxides, involving hematite. From powder diffraction patterns, it is confirmed that hematite is the main mineralogical phase in all samples. The total iron contents were found to range between 65.15 and 70.00 mass%. The saturation magnetization values, $\sigma = 6.9$ and $2.1 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, are significantly measurable only for the two samples showing some evidences of magnetite. 298 K-Mössbauer data confirmed the dominant occurrence of hematite in all samples, along with magnetite for the two samples showing non-zero magnetization. 110 K-Mössbauer data indicate that the hematite in all samples undergoes the Morin transition ($T_M \approx 260 \text{ K}$), as expected for the relatively pure oxide. Maghemite could not be detected in any sample. New numerical analysis are now being performed, using Rietveld refinement of XRD data, in an attempt to obtain crystallographic results that could indicate more reliable evidences about the mechanisms of formation of hematite, particularly in the magnetic samples, for which the precursor is presumably magnetite.

1. Introduction

Iron oxides are found in large proportions in nature, being the most abundant metal oxides in soils. They rank second in the mineralogical occurrence order in the clay fraction of tropical and sub-tropical pedosystems, following the kaolinite group [1].

Iron oxides play an important influence on some critical properties of the geo-superficial layer, such those related to the use of land for agriculture practices or involved in the genesis of iron ore deposits [2]. About 60 % of all starting material used in industrial processing of iron in Brazil comes from exploitation of mines in the geodomain broadly known as Quadrilátero Ferrífero, in the state of Minas Gerais, Brazil. Itabirite is the dominant metamorphical hematite-rich rock of that area [3]. The

4 - TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

“Caracterização de Hematitas Naturais do setor leste do Quadrilátero Ferrífero (MG)”
XV EDJEM – 17 a 19 de dezembro de 2007, Manaus/AM

“Hematite from a Mining Area in the East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil”
XI LACAME – 09 a 14 de novembro de 2008, La Plata, Argentina

“Óxidos de Ferro de Jazida de Fazendão, Quadrilátero Ferrífero (MG)”
32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – 30 de maio a 02 de junho de 2009, Fortaleza/CE

“Iron Oxides of Fazendão Deposit, East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil”
ICAME – 19 a 24 de julho de 2009, Viena, Áustria

“Óxidos de Ferro de uma Área de Mineração de Ferro do Quadrilátero Ferrífero, MG”
XVI EDJEM – 24 a 28 de novembro de 2009, Fortaleza/CE

“Iron Oxides of a Mine of the East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil.” (submetido)
XII LACAME – 07 a 12 de novembro de 2010, Lima, Peru.

CARACTERIZAÇÃO DE HEMATITAS NATURAIS DO SETOR LESTE DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO (MG)

Ana Rosa Passos Pereira* ^{1,2}, José Domingos Fabris¹, Francisco Javier Rios², Carlos Alberto Rosière³, Walter de Brito², Paulo Rogério da Costa Couceiro⁴, Vitor César Broetto Pegoretti¹, Márcio César Pereira¹

¹ Departamento de Química (DQ) / ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN

³ Instituto de Geociências (IGC) / ICEx – Universidade Federal de Minas Gerais

⁴ Departamento de Química – Universidade Federal do Amazonas

* arpp@qui.dout.ufmg.br

Palavras-chave: Hematitas, Espectroscopia Mössbauer, Medida Magnética

Introdução

A caracterização de minérios e o reconhecimento dos processos mineralizantes é de grande relevância econômica, não somente para auxiliar em trabalhos de prospecção e pesquisa, mas também na caracterização tecnológica^[1]. Os óxidos de ferro têm grande importância para a economia nacional, tanto na atividade agrícola quanto na mineração. Além disso, influenciam nas propriedades químicas e físicas dos solos.

Os fluidos retidos no interior das formações cristalinas podem ser usados como sinais herdados de reações químicas envolvidas na gênese de alguns minerais. A natureza desses fluidos, que formaram e/ou participaram de eventos posteriores à gênese dos depósitos, pode revelar, também, os parâmetros químicos e físicos que governaram a oxidação da magnetita, na formação da hematita e da especularita.

Os objetivos deste trabalho são o de caracterizar hematitas naturais provenientes do setor leste do Quadrilátero Ferrífero (MG), além de tentar esclarecer os mecanismos químicos da transformação mineralógica de óxidos de ferro, em processos envolvendo a hematita.

Materiais e Métodos

As amostras de minério de ferro, denominadas FZ-11 e FZ-12, estudadas são da mina de Fazendão. Esta mina está localizada no setor leste do Quadrilátero Ferrífero, em Catas Altas (MG), na área de mineração da Companhia Vale do Rio Doce (CVRD).

As duas amostras de hematita com cristais de magnetita, que são o foco deste trabalho, foram pulverizadas em graal de ágata. Para descrição petrográfica foram preparadas lâminas bipolidas, no Laboratório de Laminação do CDTN. As amostras foram submetidas a análise química por fluorescência de raios-X, no equipamento EDX-720, Shimadzu (CDTN), difração de raios-X convencional, no equipamento Rigaku, modelo Geigerflex, com tudo de cobre (CDTN), difração de raios-X de radiação Síncrotron, no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), medidas Mössbauer a 298 K e 110 K e medidas magnéticas no Departamento de Química (UFMG).

Resultados e Discussões

Os dados obtidos com difração de raios-X convencional indicaram a predominância de hematita (>80%) nas amostras. Na amostra FZ-11 foram detectados ainda quartzo (<10%), caulinita, magnetita, goethita e muscovita (<3%), como mostrado na Figura 1. Para a amostra FZ-12 foram detectados goethita e quartzo (<5%), muscovita e magnetita (<3%). A análise de difração de raios-X de radiação Síncrotron mostrou orientação preferencial e mais de uma fase cristalina nas amostras.

A análise química foi concordante com a difração de raios-X convencional. Para a amostra FZ-11, o teor de Fe₂O₃ encontrado foi de 97,90% e para a amostra FZ-12 o teor encontrado foi de 98,25%, concordando com dados da literatura^[2]. A medida magnética para a amostra FZ-11 foi de 6,90 ± 0,02 J.T.⁻¹Kg⁻¹ e para a amostra FZ-12 foi de 2,14 ± 0,01 J.T.⁻¹Kg⁻¹, indicando baixo teor de magnetita, de acordo com dados da literatura^[3].

Os espectros Mössbauer à temperatura ambiente (298 K) e à baixa temperatura (110 K) não mostraram presença de magnetita, nem de goethita, apenas hematita (Figura 2, para amostra FZ-11). Isso indica um baixo teor de magnetita e goethita, sendo necessário um tratamento para concentrar estas fases e a realização da coleta de novos dados apenas com este concentrado para a confirmação da presença das mesmas.

A análise petrográfica mostrou que os cristais de magnetita presente nas amostras estão bastante alterados. Isso explicaria o fato de ter-se encontrado apenas hematita nos espectros Mössbauer e os baixos valores para as medidas magnéticas.

Conclusões

As análises feitas nas amostras de minério indicam que a hematita não é primária, sendo proveniente de magnetita, já que esta fase foi detectada nas amostras em estudo. O provável mecanismo químico da oxidação da magnetita à hematita é o direto, sem formação de intermediários. Outras análises, como o tratamento com ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) ainda estão sendo realizadas, o que contribuirá para resultados mais claros e conclusivos.

Referências

1 – ROSIÈRE, C. A. & CHEMALE Jr, F. Itabiritos e Minérios de Ferro de Alto Teor do Quadrilátero Ferrífero – Uma Visão Geral. Geonomos 8 (2): 27-43, 2000.

2 – SILVA, A.M. , GIBOTTI Jr, M. Geologia da Minas de Fazendão e Adjacências. Monografia. UFOP, 1989.

3 – FABRIS, J.D. & 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.

Órgão Financiador
CNPq

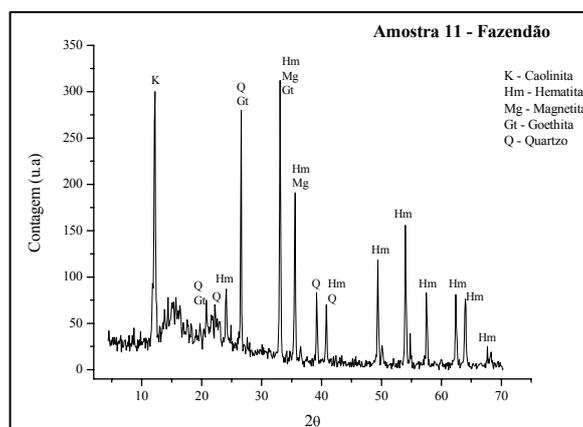


Figura 1 – Difratoograma para a amostra FZ-11

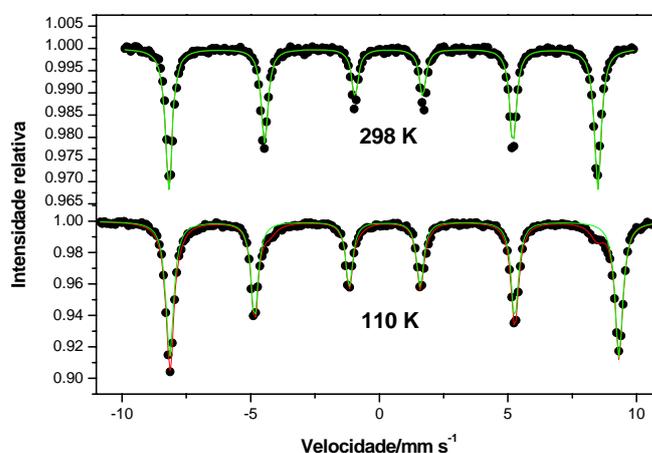


Figura 2 – Espectros Mossbauer para a amostra FZ-11 à temperatura ambiente e a baixa temperatura

Hematite from a Mining Area in the East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas

A.R.P. Pereira,^{1,2} J.D. Fabris,¹ F.J. Rios,² C.A. Rosière,¹
P.R.C. Couceiro,³ F.F. Ferreira,⁴ and L.M. Menezes¹

¹*Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil*

²*Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, Brazil*

³*Universidade Federal do Amazonas, Manaus, Brazil*

⁴*Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, São Paulo, Brazil*

Iron oxides may be a very important scientific and technological issue in economically-based agriculture practices or for industrial mining activities¹, particularly to countries for which ore commodities represent an important item in its macro-economy. Knowing the mineral transformation pathways in natural systems is the first fundament for planning exploitation, prospecting new mining areas, predicting ore deposit reserves and directing geological researches with technological interest². The main purpose of this ongoing work is to contribute to a better understanding of the main chemical and mineralogical pathways related to the iron oxides formation and transformations involving hematite in an iron oxide-rich geo-domain. Nine samples collected from a mining area for iron (geographical coordinates of the sampling site, 20° 07' 51.71'' S 43° 25' 00.09'' W), in the east border of Quadrilátero Ferrífero, state of Minas Gerais, Brazil, were analyzed with powder X-ray diffractometry from a synchrotron source, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy, conventional chemical analytical methods, as redox volumetry, for total iron contents, and saturation magnetization measurements. The iron content varied from 65 to 69 mass % Fe; from DRX data hematite is actually the major mineral for all samples; only in few of them characteristic reflections of goethite and magnetite also appeared. For two samples, the saturation magnetization values were found to be significantly high: $\sigma = 6.9$ e $2.1 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. 298 K-Mössbauer data also confirmed that hematite is the dominant mineralogical phase. 110 K-Mössbauer spectra and XRD Rietveld refinement for variable temperatures data allow now a consistent proposition of an overall model for the main transformation pathways involving hematite, either as product from alteration of magnetite or as precursor for other iron-bearing species in this geo-system. Acknowledgments: work supported by FAPEMIG, CNPq (Brazil) and Brazilian National Laboratory of Synchrotron Light.

[1] FABRIS, J.D. COEY, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e Medidas Magnéticas na Análise de Geomateriais. Tópicos em Ciências do Solo. Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2:47-102, 2002 (in Portuguese).

[2] ROSIÈRE, C. A. CHEMALE Jr, F. Itabiritos e Minérios de Ferro de Alto Teor do Quadrilátero Ferrífero - Uma Visão Geral. Geonomos 8 (2): 27-43, 2000.

Email: arpp@qui.dout.ufmg.br

Keywords: *Iron oxides, Mössbauer spectroscopy, Synchrotron light, magnetization*

Óxidos de Ferro da Jazida de Fazendão, Quadrilátero Ferrífero (MG)

Ana Rosa Passos Pereira^{1, 2 *} - arpp@qui.dout.ufmg.br (PG), José Domingos Fabris¹ (PQ), Francisco Javier Rios² (PQ), Carlos Alberto Rosière³ (PQ)

1 – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG.

2 - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Belo Horizonte, MG

3 - Instituto de Geociências (IGC), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG

Palavras Chave: Óxidos de ferro, Espectroscopia Mössbauer.

Introdução

Os óxidos de ferro apresentam um papel de destaque na economia, condicionando a forma de uso do solo, para a agricultura, ou na exploração mineral¹, principalmente em países produtores de commodities minerais. A caracterização de minérios e o reconhecimento dos processos naturais de mineralização têm relevância em trabalhos de prospecção e pesquisa mineral, bem como para a destinação tecnológica racionalmente mais apropriada do minério². A hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) é uma das principais formas de ocorrência de óxidos de ferro, particularmente em geossistemas bastante ricos em ferro, mas outras formas ferruginosas podem ser ordinariamente encontradas. Magnetita (Fe_3O_4) é um óxido magnético, mais comumente, primário, que tende a ser convertido à forma puramente férrica, via dois mecanismos químicos principais: (i) por formação de intermediário, a maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), ou (ii) por oxidação direta a hematita³. O principal objetivo do presente trabalho, ainda em curso, é contribuir para uma melhor compreensão das principais vias químicas e mineralógicas relacionadas com a formação e a transformação dos óxidos de ferro, em processos envolvendo hematita, da Jazida de Fazendão, setor leste do Quadrilátero Ferrífero (MG).

Resultados e Discussão

Nove amostras, coletadas de uma área de mineração de ferro (coordenadas geográficas do depósito mineral 20° 07' 51.71" S 43° 25' 00.09" W), do setor leste do Quadrilátero Ferrífero (MG), foram analisadas, por difração de raios X (método do pó), por processos químico-analíticos para determinação de ferro total (dicromatometria), e por medidas Mössbauer, a 298 K e a 110 K. Foram ainda medidas a magnetização de saturação (σ), com um magnetômetro portátil⁴, sob um campo magnético fixo de ~0,3 T. Dos padrões de difração (radiação $\text{CoK}\alpha$), confirmou-se hematita como principal constituinte mineralógico, em todas as amostras; em algumas, aparecem também reflexões características de goethita e de magnetita. O teor de ferro total encontrado variou entre 65,15 e 70,00 mass%. Os valores de magnetização mostraram que apenas duas amostras ainda apresentam alguma provável evidência de magnetita, com $\sigma = 6,9$ e $2,1 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Os dados de espectroscopia Mössbauer a 298 K confirmaram a

presença de hematita, em todas as amostras (Figura 1), e de magnetita, nas duas amostras que apresentaram magnetização diferente de zero. Os resultados das medidas Mössbauer a 110 K indicam que a hematita em todas as amostras sofre a transição Morin (característica $T_M \approx 260 \text{ K}$, notar diferenças espectrais, Figura 1), como esperado para um óxido relativamente puro.

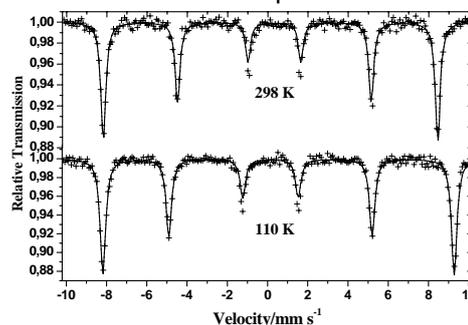


Figura 1. Espectros Mössbauer obtidos com a amostra FZ-01 a 298 K e 110 K

Conclusões

Hematita é o principal constituinte mineralógico nas amostras em estudo. Não foi detectada evidência de maghemita, quer a partir dos dados de raios X ou da espectroscopia Mössbauer, em nenhuma amostra. Novas análises numéricas, por meio de refinamento Rietveld, de dados DRX, estão em curso, na tentativa de se obter resultados cristalográficos que possam dar indicações mais seguras sobre os mecanismos de formação da hematita, particularmente nas amostras magnéticas, cujo precursor é presumivelmente magnetita. Novos resultados permitirão definir, com mais segurança, os modelos dos principais mecanismos de transformação mineralógica envolvendo hematita, quer como um produto direto a partir da magnetita ou como precursor para outras formas de ferro, nesse geossistema.

Agradecimentos

Trabalho financiado por CNPq e FAPEMIG.

¹ Fabris, J.D. & Coey, J.M.D. 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, Soc. Bras. de Ciência do Solo **2002**, 2:47-102.

² Rosière, C.A. & Chemale Jr, F. *Geonomos* **2000**, 8 (2): 27-43.

³ Lagoeiro, L.E. *J. Metamorphic Geol.* **1998**, 16: 415-423.

⁴ Coey, J.M.D.; Cugat, O.; McCauley, J.; Fabris, J.D. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **1992**, 7(1):25-30.

IRON OXIDES OF FAZENDÃO DEPOSIT, EAST BORDER OF QUADRILÁTERO FERRÍFERO, MINAS GERAIS, BRAZIL

Ana Rosa P. Pereira^{1,2}, José D. Fabris¹, Francisco J. Rios² and Carlos A. Rosière³

¹Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil.

²Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear – CDTN, Brazil.

³Instituto de Geociências – Universidade Federal de Minas Gerais, Brazil.

The iron oxides highly influence the soil structure and aggregation. These attributes often respond for some physical properties that are directly observable in the field, as high permeability, resistance to water erosion, color (for their relatively strong pigmentation ability) and ions dynamic in the soil environment, particularly of tropical areas. They also play an important role in some economical variables, as those related to the use of land for agriculture practices or for mineral exploitation, in ore mining activities [1]. About 60 % of all industrial activities on iron processing in Brazil are based on ores mined in the geodomain of Quadrilátero Ferrífero, state of Minas Gerais (MG). Itabirite is the dominant metamorphical hematite-rich rock of that area. Its geology and distribution is relatively monotonous. It contains hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) as dominant oxide, which occurs in different crystal habits, namely martite, granoblastic hematite and specularite. Each of them grows under distinguishable geochemical conditions, depending on the degree of metamorphism and deformation [2]. Magnetite (Fe_3O_4) is, more commonly, a primary oxide, which tends to be converted to hematite via two main chemical mechanisms: (i) by direct oxidation or (ii) through an intermediate formation of maghemite ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) [3]. Some factors such as lithology, particle size and temperature seem to strongly influence the process by which magnetite is oxidized. The main objective of this ongoing work is to contribute to a better understanding of the key chemical and mineralogical pathways related to the formation and transformation of iron oxides, involving hematite, in a mining area for iron, the Fazendão Deposit, in Quadrilátero Ferrífero (MG). Nine samples were collected from sampling sites in that mine (geographical coordinates of the mineral deposit $20^\circ 07' 51.71'' \text{S } 43^\circ 25' 00.09'' \text{W}$), in the east border of Quadrilátero Ferrífero (MG). The samples were analyzed with powder X-ray diffraction, conventional chemical analytical methods, as redox titration (dichromatometry), for total iron contents, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy at 298 K and 110 K. The saturation magnetization (σ) measurements were made with a portable magnetometer [4] under a fixed magnetic field of ~ 0.3 tesla. From powder diffraction patterns (radiation $\text{CoK}\alpha$), it is confirmed that hematite is the main mineralogical phase in all samples; some minor reflections of goethite and magnetite are also observable. The total iron contents were found to range between 65.15 and 70.00 mass%. The saturation magnetization values, $\sigma = 6.9$ and $2.1 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$, are significantly measurable only for the two samples showing some evidences of magnetite. 298 K-Mössbauer data confirmed the dominant occurrence of

hematite in all samples (Figure 1), along with magnetite for the two samples showing non-zero magnetization. 110 K-Mössbauer data indicate that the hematite in all samples undergoes the Morin transition ($T_M \approx 260 \text{ K}$), as expected for the relatively pure oxide.

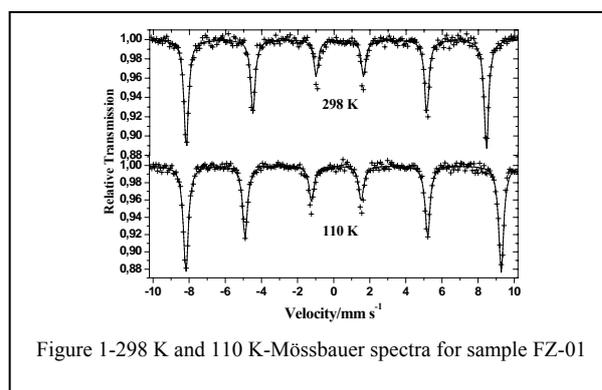


Figure 1-298 K and 110 K-Mössbauer spectra for sample FZ-01

Maghemite could not be detected, either from X-ray or from Mössbauer analysis, in any sample[5]. New numerical analysis are now being using Rietveld refinement of XRD data, in an attempt to obtain crystallographic results that could indicate more reliable evidences about the mechanisms of formation of hematite, particularly in the magnetic samples, for which the precursor is presumably magnetite. New results are expected to point to more accurate clues allowing us to propose mineral transformation models involving hematite, either as a direct product from magnetite or as a precursor to other forms of iron in this geosystem.

Table 1 - Mössbauer Parameters for sample FZ-01

Temperature/K	δ^a (mms ⁻¹)	ϵ (mms ⁻¹)	Bhf/T
298 K	0.36(9)	-0.19(2)	51.5(2)
110 K	0.48(7)	0.40(1)	54.1(2)

^aIsomer shift reported with respect to $\alpha\text{-Fe}$.

[1] Fabris, J.D. & Coey, J.M.D. 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, Soc. Bras. de Ciência do Solo v.2, (2002), 47-102.

[2] Rosière, C.A. et al. *Microstructures, textures and deformation mechanisms in hematite*. Journal of Structural Geology 23 (2001), 1429-1440.

[3] Lagoeiro, L.E. *J. Metamorphic Geol.* 16, (1998) 415-423.

[4] Coey, J.M.D.; Cugat, O.; McCauley, J.; Fabris, J.D. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* 7(1), (1992), 25-30.

[5] Pereira, A.R.P.; Fabris, J.D.; Rios, F.J.; Rosière, C.A.; Couceiro, P.R.C.; Furlan, F.; Menezes, L.M. *Hyperfine Interactions* (submitted).

Óxidos de Ferro de Uma Área de Mineração de Ferro do Quadrilátero Ferrífero, MG

Ana Rosa P. Pereira^{1,2*}, José D. Fabris¹, Francisco J. Rios², Carlos A. Rosière³, Almerindo M. Lana¹

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, MG

³ Instituto de Geociências, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG

*anahaziel@yahoo.com.br

Os óxidos de ferro são encontrados em significativas proporções na natureza, sendo considerados os mais abundantes óxidos metálicos dos solos, sobretudo de regiões tropicais ou sub-tropicais [1]. As reservas mundiais de minério de ferro são da ordem de 340 bilhões de toneladas; 9,8% dessas reservas estão no Brasil. As principais jazidas de ferro do Brasil ocorrem em províncias geológicas com domínio de litologia de itabirito, uma rocha metamórfica que contém principalmente hematita e quartzo, predominante no Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais. Diversas pesquisas dedicadas à gênese desses depósitos minerais têm papel decisivo no melhor aproveitamento desse recurso mineral [2]. Os caminhos químico-mineralógicos que governam a formação e as transformações dos óxidos de ferro, durante a pedogênese, sobre itabirito, ainda não são suficientemente bem conhecidos. O objetivo principal deste trabalho, em curso, é o de contribuir para uma melhor compreensão dos mecanismos químicos e mineralógicos relacionados à formação e à transformação de óxidos de ferro, com envolvimento de hematita, em uma área de mineração de ferro do Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais. Nove amostras foram coletadas (coordenadas geográficas do depósito mineral 20° 07' 51.71'' S 43° 25' 00.09'' W) e analisadas, por difração de raios X com fonte de luz Síncrotron, por processos químico-analíticos para determinação de ferro total (dicromatometria), e por medidas Mössbauer, a 298 K e a 110 K. Foram ainda medidas a magnetização de saturação (σ), com um magnetômetro portátil [3], sob um campo magnético fixo de $\sim 0,3$ T. Dos difratogramas de raios X, confirmou-se hematita como principal constituinte mineralógico; em algumas amostras, aparecem também reflexões características de quartzo e magnetita. O teor de ferro total encontrado variou entre 65 e 69 massa%. As medidas de magnetização de saturação mostram que apenas duas amostras ainda apresentam evidências de algum mineral magnético, com $\sigma = 6.9$ e $2.1 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. Essas duas amostras estão sendo submetidas a tratamento de dissolução seletiva, com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, para concentrar os óxidos magnéticos. Os dados coletados com espectroscopia Mössbauer a 298 K indicaram a presença de hematita e de magnetita nas duas amostras com magnetização diferente de zero. Os resultados das medidas Mössbauer a 110 K indicam que a hematita em todas as amostras sofre a transição Morin ($T_M \sim 260$ K), como esperado para um óxido relativamente puro. Magnetita não foi detectada em nenhuma amostra, quer a partir de raios X ou da análise Mössbauer [4]. Novas análises numéricas, por meio de refinamento Rietveld, de dados DRX, estão em curso, na tentativa de se obter resultados cristalográficos que possam dar indicações mais seguras sobre os mecanismos de formação da hematita, particularmente nas amostras magnéticas.

Agradecimentos: ao CNPq, FAPEMIG e ao LNLS (Campinas, SP).

1- Costa, A.C.S. & Bigham, J.M. In: Melo, V.F. & Alleoni, L.R.F.(eds) *Química e Mineralogia do Solo – Parte I- Conceitos Básicos*. Viçosa, Soc. Bras. De Ciência do Solo, p.505-572, 2009

2- ROSIÈRE, C. A.; CHEMALE JR., F.. *Geonomos*, Belo Horizonte, v. 8, n. 2, p. 27-43, 2000a.

3- Coey, J.M.D.; Cugat, O.; McCauley, J.; Fabris, J.D. *Rev. Fís. Apl. Instrum.*, 7(1):25-30, 1992.

4- Pereira, A.R.P. et al., *Hyperfine Interactions*, 2009 (in press).

Iron Oxides of a Mine of the East Border of Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil.

Ana Rosa Passos Pereira^{1,2,*} José Domingos Fabris^{1,4} Francisco Javier Rios² Carlos Alberto Rosière³ Edson Passamani⁵ Almerindo Mendes Lana¹

¹ Departamento de Química, UFMG, Campus Pampulha, 31270-901. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

² Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 31270-901. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

³ Instituto de Geociências, UFMG, Campus Pampulha, 31270-901. Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil

⁴ Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, UFVJM, 39100 000. Diamantina, Minas Gerais, Brazil

⁵ Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910. Vitória, Espírito Santo, Brazil

The main deposits of iron ore in Brazil occur in geologic provinces of itabirite, a metamorphic rock containing mainly quartz and hematite, which does occur in the Quadrilátero Ferrífero, state of Minas Gerais, Brazil [1,2]. The mineralogical and chemical pathways that govern the formation and transformation of iron oxides during genesis and weathering of itabirite are not yet sufficiently well known [3]. The main objective of this work was to contribute to a better understanding of the mineralogical and related chemical processes accompanying the formation and transformation of iron oxides, particularly magnetite, in progressive degrees of octahedral Fe²⁺ to Fe³⁺ oxidation, passing by non-stoichiometric forms, and hematite, in the Quadrilátero Ferrífero, state of Minas Gerais. Two samples with magnetite crystals collected from an iron ore deposit were studied by conventional chemical analysis, selective chemical dissolution with DCB, X-ray diffractometry from a synchrotron source, ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy at 298 K and 110 K, saturation magnetization measurements and magnetic susceptibility. The samples were classified as high-grade ore. X-ray diffraction patterns confirmed that hematite is the dominant phase; others oxides, namely magnetite, goethite and quartz, are detectable in lower proportion. No characteristic reflection of maghemite was identified. The occurrence of magnetite was consistently by measuring the saturation magnetization (6.9 and 2.1 J T⁻¹ kg⁻¹, before and 8.4 and 3.2 J T⁻¹ kg⁻¹ after treatment with DCB). From magnetic susceptibility curves, it was possible to observe the characteristic Verwey transition at ~ 115K; ⁵⁷Fe Mössbauer data collected at 298 K could be fitted with typical hyperfine parameters for iron in octahedral and tetrahedral sites of the spinel structure, although the magnetic components for magnetite in the whole spectrum appear with relatively low intensity. The Rietveld structural refinement led to relatively accurate values for unit cell parameters for each of those mineralogical phases. The Morin transition could be observed with Mössbauer spectroscopy at 110 K, for both samples. These results indicate that the precursor magnetite tends to be directly oxidized to hematite, without the intermediate formation of maghemite. Acknowledgements: CNPq and FAPEMIG. CAPES (Brazil) grants the Visiting Professor PVNS fellowship to JDF at UFVJM.

References

- [1] ROSIÈRE, C. A.; CHEMALE JR., F. Geonomos , 8(2): 27-43, 2000.
- [2] PEREIRA, A. R. P.; FABRIS, J. D.; RIOS, F. J.; ROSIÈRE, C. A.; COUCEIRO, P. R. C.; FURLAN, F. F.; MENEZES, L. M. Hyperfine Interactions 195, 69-76, 2010
- [3] Lagoeiro, L.E.: J. Metamorph. Geol. 16, 415423, 1998.

Keywords : Iron oxide, Hematite, Mössbauer Spectroscopy

* Corresponding author. *E-mail address*: anahaziel@yahoo.com.br

Code :: T03106 Topic :: Applications in Soils, Mineralogy, Geology and Archaeology
Presentation preference :: Poster