

ANTONIO CARLOS DORIGUETTO

**Estudo Físico-Químico de Ilmenitas Ocorrentes no Brasil, Desenvolvidas
de Pedossistemas Máficos**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Agroquímica, para
obtenção do título de “*Magister Scientie.*”

Viçosa-Minas Gerais - Brasil

Junho de 1996

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Catalogação e Classificação da
Biblioteca Central da UFV

T D697e 1996	<p>Doriguetto, Antonio Carlos, 1970- Estudo físico-químico de ilmenitas ocorrentes no Brasil, desenvolvidas de pedossistemas máficos / Antonio Carlos Doriguetto. - Viçosa : UFV, 1996. 83p. : il.</p> <p>Orientador: Antônio Taranto Goulart. Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.</p> <p>1. Ilmenita - Análise. 2. Ilmenita - Físico-Química. 3. Ilmenita - Intemperismo. 4. Solução sólida. 5. Mössbauer, Espectroscopia de. 6. Anfibólito. 7. Solos - Formação. I. Universidade Federal de Viçosa. II. Título.</p> <p>CDD. 18.ed. 549.523 CDD. 19.ed. 549.523</p>
--------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

ANTONIO CARLOS DORIGUETTO

**Estudo Físico-Químico de Ilmenitas Ocorrentes no Brasil, Desenvolvidas
de Pedossistemas Máficos**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Curso de Agroquímica, para
obtenção do título de “*Magister Scientie.*”

Aprovada: 10 de janeiro de 1996.

Prof. Cláudio Pereira Jordão

Prof. Liovando Marciano da Costa

Genilson Pereira Santana

Prof. Antônio Augusto Neves
(Conselheiro)

Antônio Taranto Goulart
(Orientador)

A Deus,

Aos meus pais e irmãs,

Ao Marcelo (in memoriam),

À Ingrid.

AGRADECIMENTOS

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento do Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

À Universidade Federal de Minas Gerais, pela realização dos espectros Mössbauer e dos difratogramas de raios X.

Ao professor Antônio Taranto Goulart, pela orientação e, acima de tudo, pela amizade.

Ao professor Milton Francisco de Jesus Filho (in memoriam), pela eficiente ajuda, dada a este trabalho.

Aos professores Cláudio Pereira Jordão e José Domingos Fabris, pelo incentivo, pelo apoio e pela cooperação.

Ao doutorando Genilson, pelo apoio, pelos aconselhamentos e pela amizade.

Aos funcionários do Departamento de Química da UFV e da UFMG, em especial, à Solange, à Lucinha e ao José Luiz, pela colaboração e pela amizade.

A todos os colegas do Curso de Agroquímica, particularmente, à Janice, à Márcia, ao Marcelo, à Cíntia, à Cristina e ao Luiz Carlos.

Aos estudantes Ana Maria, Ana Fittipaldi, Cristiano e Nilton, pela ajuda prestada.

À Patricia, pelo apoio e pelas palavras encorajadoras que, sem dúvida, foram de vital importância na fase final deste trabalho.

Aos amigos Montanha, Afonso, Adriano, Rodrigo e Frank, pela amizade de todas as horas.

Enfim, a todos aqueles que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

BIOGRAFIA

Antonio Carlos Doriguetto, filho de José Arthur Doriguetto e de Maria das Graças Leite Doriguetto, nasceu em Ubá-MG, em 24 de dezembro de 1970.

Em fevereiro de 1977, ingressou na Escola Estadual Dr. Levindo Coelho, em Ubá-MG, onde concluiu o curso de 1º grau em dezembro de 1985.

Em fevereiro de 1986, ingressou na Escola Estadual Senador Levindo Coelho, na mesma Cidade, vindo a concluir o curso de 2º grau em dezembro de 1988.

Em março de 1989, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, recebendo, em agosto de 1993, os títulos de Bacharel e Licenciado em Química.

Em setembro de 1993, iniciou o Curso de Mestrado em Agroquímica pela mesma Universidade.

Defendeu tese, Cumprindo parte das exigências para obtenção do título de “*Magister Scientiae*”, no dia 10 de janeiro de 1996.

CONTEÚDO

LISTA DE QUADROS	ix
LISTA DE FIGURAS.....	x
EXTRATO.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1. Óxidos de ferro	3
2.2. Atividade magnética	4
2.3. Espectroscopia Mössbauer	7
2.3.1. Radiação gama ressonante.....	7
2.3.2. Efeito Mössbauer.....	15
2.3.3. Interação hiperfina.....	17
2.3.3.1. Deslocamento isomérico.....	18
2.3.3.2. Interação quadrupolar.....	21
2.3.3.3. Desdobramento magnético	24
2.3.4. Aplicações da espectroscopia Mössbauer.....	26

2.4. Estrutura cristalográfica e magnética das ilmenitas.....	28
2.4.1. FeTiO ₃	28
2.4.2. Estrutura da (1- x)Fe ₂ O ₃ (x)FeTiO ₃	31
2.4.3. Temperatura de Néel da (1-x)Fe ₂ O ₃ (x)FeTiO ₃	33
2.5. Estudo de ilmenitas por espectroscopia Mössbauer	35
2.5.1. Com x = 1	35
2.5.2. Com 0 ≤ x ≤ 0,40	38
2.5.3. Com 0,40 < x ≤ 0,73.	41
2.5.4. Com 0,74 < x < 1,00	43
2.6. Espectros Mössbauer de ilmenitas naturais	44
2.7. Anfibólito.....	47
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. Coleta das Amostras	49
3.2. Preparo das amostras	50
3.2.1. Rochas	50
3.2.2. Solos	50
3.3. Separação magnética.....	51
3.4. Tratamentos químicos.....	52
3.4.1. Ataque com NaOH 5 mol.L ⁻¹	52
3.4.2. - Ataque com mistura de HCl:H ₂ SO ₄ , (19:1).....	53
3.5. Análise mineralógica por difratometria de raios X.....	54
3.6. Medidas de magnetização.....	55
3.7. Análise por espectroscopia Mössbauer.....	55
3.8. Análise química	55
3.8.1. Determinação de Fe ²⁺	55
3.8.2. Determinação de Fe ³⁺	56
3.8.3. Determinação de Ti ⁴⁺	57

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
4.1. Difractometria de raios X.....	58
4.2. Espectroscopia Mössbauer.....	64
4.3. Análise química.....	71
4.4. Compatibilização dos resultados.....	73
5. RESUMO E CONCLUSÕES.....	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	79

LISTA DE QUADROS

Quadro 1	- Propriedades magnéticas de alguns minerais comuns no solo (SCHULZE, 1988).....	5
Quadro 2	- Parâmetros estruturais da cela romboédrica da FeTiO_3 e da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	29
Quadro 3	- Composição química dos anfibolitos	48
Quadro 4	- Medidas de magnetização para as amostras de solo após tratamentos químicos	60
Quadro 5	- Parâmetro de rede (a_0) das ilmenitas estudadas	61
Quadro 6	- Parâmetros Mössbauer e áreas espectrais relativas, obtidas à temperatura do ambiente (δ = deslocamento isomérico relativo ao $\alpha\text{-Fe}$, Δ = desdobramento quadrupolar, AE = área relativa).....	67
Quadro 7	- Teores de FeO , Fe_2O_3 e TiO_2 para as amostras provenientes do solo derivado de anfibolito	72
Quadro 8	- Parâmetro de rede a_0 e valores de x para a solução sólida $(1-x)\text{Fe}_{23}(x)\text{FeTiO}_3$, proveniente do solo derivado de anfibolito	74

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Representação esquemática de spin atômico em estrutura de spin ordenado (a) ferromagneticamente, (b) antiferromagneticamente, (c) ferrimagneticamente (REITZ et al., 1988). 6
- Figura 2 - Esquema do decaimento do ${}_{92}\text{U}^{238}$ para ${}_{90}\text{Th}^{234}$ 8
- Figura 3 - Representação gráfica da forma da linha de ressonância e de sua largura à meia altura de Y_0 9
- Figura 4 - Representação estatística da lorentziana na presença de recuo nuclear 13
- Figura 5 - Posições e formas das linhas de emissão e absorção de raios γ de um núcleo livre. 14
- Figura 6 - Esquema do decaimento de Fe^{57} , indicando a população dos dois níveis, e as transições deste isótopo a 14,41 e a 136,46 keV 16
- Figura 7 - O efeito Mössbauer no ${}_{77}\text{Ir}^{191}$ a 88 K, aplicando-se uma velocidade Doppler. 17
- Figura 8 - (a) Representação gráfica dos níveis de energia nucleares e (b) o espectro Mössbauer resultante. 20
- Figura 9 - Desdobramento quadrupolar para núcleos com spin $I=3/2$ no estado excitado. (a) O nível $I=3/2$ é dividido em dois subníveis por interação quadrupolar elétrica, o que dá origem a um (b) espectro Mössbauer constituído por um duplete 23

Figura 10	- Desdobramento do dipolo magnético sem ($H \neq 0$, $GCE = 0$) e com perturbação quadrupolar elétrica ($H \neq 0$, $GCE \neq 0$) e o espectro Mössbauer correspondente (GONSER, 1975).....	25
Figura 11	- Espectro Mössbauer da α - Fe_2O_3 a 293 K.....	26
Figura 12	- Estrutura da $FeTiO_3$ e da α - Fe_2O_3 , mostrando (a) a cela unitária romboédrica e (b) a cela unitária hexagonal. Os círculos A representam Fe, e B representam o Fe na α - Fe_2O_3 e o Ti na $FeTiO_3$ (SHIRANE et al., 1958).....	29
Figura 13	- Três possíveis estruturas magnéticas da ilmenita ($FeTiO_3$). As camadas de titânio são omitidas na figura (SHIRANE et al., 1962).	31
Figura 14	- Número de magnetos de Bohr por moléculas de $(1-x)Fe_2O_3(x)FeTiO_3$ em função da percentagem de Fe_2O_3 (BOZORTH et al., 1957).	33
Figura 15	- Temperatura de Néel da solução sólida ilmenita-hematita em função da percentagem molar de Fe_2O_3 (THORPE et al., 1977)	34
Figura 16	- Espectro de absorção Mössbauer de uma ilmenita estequiométrica (GIBB et al., 1969).....	36
Figura 17	- Deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ) de uma ilmenita estequiométrica sintética, em função da temperatura (SHIRANE et al., 1962).....	36
Figura 18	- Espectro Mössbauer de uma ilmenita policristalina sintética, à temperatura de 5 K (GRANT et al., 1972).....	38
Figura 19	- Espectro Mössbauer da hematita abaixo (162,0 K) e acima (371,3 K) de sua temperatura de Morin (KÜNDIG et al.,1966) ..	39
Figura 20	- Espectro Mössbauer à temperatura do ambiente de uma solução sólida, $(1-x)Fe_2O_3xFeTiO_3$, com $x = 0,30$ (WARNER et al., 1972).....	40

Figura 21 - Razão de área dos picos dos subespectros em função da composição. A linha contínua mostra a variação teórica quando os subespectros são produzidos por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} individualizados. A linha pontilhada mostra a variação teórica quando um dos subespectros for a média de Fe^{2+} e Fe^{3+} em virtude do fenômeno de transferência de elétrons (WARNER et al., 1972).....	40
Figura 22 - Comparação de espectros Mössbauer de ilmenitas sintéticas com $x = 0,65, 0,70, 0,72$ e $0,74$, à temperatura do ambiente, com o resultado obtido por Shirane para $x = 0,67$ (WARNER et al., 1972)	42
Figura 23 - Espectro Mössbauer à temperatura do ambiente, de uma solução sólida sintética com $x = 0,62$, tratada termicamente (WARNER et al., 1972).....	42
Figura 24 - Razão de área dos picos dos subespectros em função da composição da solução sólida sintética (WARNER et al.,1972).	43
Figura 25 - Espectro Mössbauer a 35 K de uma solução sólida sintética com $x = 0,80$ (WARNER et al., 1972).	44
Figura 26 - Espectro Mössbauer à temperatura do ambiente de uma ilmenita natural proveniente do Brasil (GIBB et al., 1969).....	46
Figura 27 - Esquema da montagem para se fazer uma dispersão efetiva da fração argila.	51
Figura 28 - Esquema da montagem, utilizada para a dissolução das amostras de ilmenitas em ambiente de atmosfera de CO_2	56
Figura 29 - Difractogramas de raios X da fração magnética da rocha alterada (a), da fração não-magnética da rocha fresca (b) e da fração magnética da rocha fresca (c). (Im = ilmenita, At = augita e NaCl = padrão interno).....	62
Figura 30 - Difractogramas de raios X da fração magnética das areias dos horizontes A (a), B (b) e C (c). (Im = ilmenita e NaCl = padrão interno).....	62
Figura 31 - Difractogramas de raios X da fração não-magnética dos siltes dos horizontes A (a), B (b) e C (c). (Im = ilmenita, Qz = quartzo e NaCl = padrão interno).	63

Figura 32	- Difractogramas de raios X da fração magnética dos siltes dos horizontes A (a), B (b) e C (c). (Im = ilmenita e NaCl = padrão interno).....	63
Figura 33	- Espectros Mössbauer à temperatura do ambiente para (a) a ilmenita lamelar e (b) não-lamelar do silte no horizonte C, e (c) a espécie lamelar da fração areia do horizonte C. Os espectros mostrados em (d), (e) e (f) são as correspondentes espécies presentes no horizonte B.	65
Figura 34	- Espectros Mössbauer das espécies lamelares presentes na (a) rocha fresca e (b) alterada do anfíbolito.	66
Figura 35	- Espectros Mössbauer das espécies (a) lamelares e (b) não-lamelares presentes no silte do horizonte B do solo derivado de basalto	69
Figura 36	- Espectro Mössbauer a 85 K para as espécies lamelares do silte do horizonte B dos solos desenvolvidos de (a) anfíbolito e (b) basalto.	70
Figura 37	- Diagrama mostrando a composição das soluções sólidas estudadas dada pela espectroscopia Mössbauer (L = lamelar, NL = não-lamelar).	75
Figura 38	- Diagrama mostrando o parâmetro de rede a_0 para as soluções sólidas estudadas (L = lamelar, NL = não-lamelar).	75
Figura 39	- Diagrama mostrando a composição das soluções sólidas estudadas dada pela análise química (L = lamelar, NL = não-lamelar).	76

EXTRATO

DORIGUETTO, Antonio Carlos, M.S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 1996. **Estudo físico-químico de ilmenitas ocorrentes no Brasil, desenvolvidas de pedossistemas máficos.** Professor Orientador: Antônio Taranto Goulart. Professores Conselheiros: Antônio Augusto Neves e José Domingos Fabris.

Para determinar a composição química e os parâmetros cristalográficos da ilmenita, um óxido duplo de ferro e titânio, mineral normalmente descrito por meio de sua fórmula estequiométrica (FeTiO_3), foi estudado um perfil de solo, desenvolvido de anfíbolito. Neste trabalho, o mineral em questão, retirado da rocha fresca e alterada, bem como dos respectivos horizontes A, B e C do solo, foi estudado por difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização espontânea e análise química. Procurando estabelecer relações entre a litologia de origem e a composição química e mineralógica das ilmenitas estudadas, foram também analisadas amostras provenientes de um Latossolo-Roxo, desenvolvido de basalto. Os resultados demonstram que em anfíbolitos e solo dele derivado, a exemplo de outras rochas máficas, como o basalto e seus produtos de alteração, a espécie mineralógica, normalmente, relatada como ilmenita, com composição FeTiO_3 , é na verdade membro da série substitucional $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, com x variando de 0,79 a 0,91. Este mineral, quando no

solo, é encontrado dentro de lamelas de espécies magnéticas (maghemita) e também na forma livre, na fração granulométrica do solo de tamanho do silte. Os resultados permitem ainda, verificar que, com o transcorrer do intemperismo, a solução sólida perde Fe^{3+} , por mecanismos desconhecidos, tendendo sua composição para a da ilmenita estequiométrica.

ABSTRACT

DORIGUETTO, Antonio Carlos, M.S., Universidade Federal de Viçosa, july/1996. **Physical-chemistry study of the Brazilian ilmenites developing on a mafic pedosystem.** Supervisor: Prof. Antônio Taranto Goulart. Co-promotors: Prof. Antônio Augusto Neves and Ph.D. José Domingos Fabris.

To determine the chemical composition and crystallographic parameter of ilmenite, a double oxide of iron and titanium, mineral normally described by its stoichiometric formula (FeTiO_3), a soil profile developed from amphibolite has been studied. In this dissertation, the mineral at hand, it has taken from fresh and altered rock, and A, B, and C soil horizons. It has been studied by diffraction X-ray, Mössbauer spectroscopy, measurements spontaneous magnetic, and chemical analysis. In order to correlate the pedosystem lithology to the chemical composition and the ilmenites properties, it was also studied samples from Dusk Red Oxisols, developed from basalt. The present results show that ilmenites from amphibolite and derived soils as well as that from mafic rock and its soils are better described as a solid solution lying in the series $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, with $0.79 \leq x \leq 0.91$. This mineral was found either in lamellae of soil and rock maghemite or free in soil silt fraction. The result shows that the mineral somehow

loses Fe^{3+} during weathering tending to a final composition of stoichiometric ilmenite.

1. INTRODUÇÃO

Ilmenitas são óxidos de ferro e titânio com fórmula ideal FeTiO_3 (GRANT et al., 1972 e DANA, 1976). Cristalograficamente, a ilmenita é semelhante à hematita, pertencendo ao sistema hexagonal, romboédrico, diferindo desta, por apresentar camadas alternadas de Fe e Ti (SHIRANE et al., 1962). Este mineral pode ocorrer em diversos tipos de rochas, mas é constituinte comum de rochas máficas como, por exemplo, basaltos (KLOCKMANN e RAMDOHR, 1961) e anfibolitos (GOMES, 1973 e PIRES e GONÇALVES, 1987), onde o mineral ocorre em lamelas, dentro de magnetitas (ALLAN et al., 1989).

A ilmenita é um mineral bastante resistente aos processos intempéricos, podendo, por esta razão, ser encontrada em solos originários de rochas portadoras deste mineral (DEMATTE e MARCONI, 1991). Nos solos, a ilmenita ocorre, principalmente, nas frações mais grosseiras, o que a torna constituinte comum de areias de praias escuras (GIBB et al., 1969).

Soluções sólidas sintéticas de hematita-ilmenita, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$, têm sido amplamente estudadas por técnicas, como espectroscopia Mössbauer; difração de raios X; e difração de nêutrons (SHIRANE et al., 1962 e GRANT et al., 1972). Também têm sido feitos estudos de suas propriedades eletrônicas e magnéticas (ISHIKAWA, 1958 e ISHIKAWA e SYONO, 1963). Já para amostras naturais,

ao contrário do que ocorre para as sintéticas, existem poucos estudos realizados e, conseqüentemente, poucos dados disponíveis na literatura.

GIBB et al. (1969), trabalhando com ilmenitas naturais provenientes de várias partes do globo, fez uso de espectroscopia Mössbauer, difração de raios X e análise química convencional, objetivando caracterizá-las química e mineralogicamente. Diferenças contrastantes foram observadas entre algumas amostras, principalmente, nos dados fornecidos pela espectroscopia Mössbauer. Ilmenitas brasileiras, por exemplo, apresentaram interações hiperfinas incompatíveis com qualquer valor de x , para o sistema $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ $(x)\text{FeTiO}_3$. Estes dados, deram subsídios para os pesquisadores afirmarem que as ilmenitas brasileiras não poderiam ser escritas como FeTiO_3 e nem poderiam ser chamadas como tal. Contudo, GOULART et al. (1994) verificaram que a ilmenita, na fração silte, do horizonte B de um perfil de solo, desenvolvido de basalto, ocorrente na região do Triângulo Mineiro, era membro da série Fe_2O_3 - FeTiO_3 , com uma composição química correspondente a $0,15\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,85\text{FeTiO}_3$ e parâmetros de rede a_0 e c_0 , respectivamente, iguais a $0,5082(1)$ nm e $1,398(1)$ nm, intermediários entre aqueles da FeTiO_3 ($a_0 = 0,5088$ nm, $c_0 = 1,4080$ nm) e da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a_0 = 0,5034$ nm, $c_0 = 1,3752$ nm).

Como no estudo dos solos é desejável uma boa caracterização de seus minerais formadores, foram objetivos deste trabalho a caracterização físico-química de ilmenitas presentes em solos derivados de anfibolitos, bem como verificar seu comportamento diante do intemperismo.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Óxidos de ferro

O ferro, em relação à massa total do globo terrestre, é o elemento mais abundante e ocupa o quarto lugar, em peso, em ocorrência na crosta, vindo depois do oxigênio, do silício e do alumínio (COEY, 1988). Está presente nos minerais na forma de óxidos, hidróxidos e sulfetos, além de substituir o alumínio, octaedralmente coordenado nos minerais silicatados e, com menor frequência, nos sítios tetraédricos.

Rochas ígneas e metamórficas tendem a incorporar Fe^{2+} na sua estrutura, uma vez que, neste estado, o elemento é estável sob condições de alta temperatura e baixa pressão parcial de oxigênio, que prevaleceram em suas formações. Estes tipos de rochas são de grande importância pela contribuição, como material de origem para solos da região tropical brasileira. A alteração dessas rochas merece especial atenção pela presença marcante de ferro, como indicador de intemperismo, principalmente por sua facilidade de sofrer oxirredução.

A diferença de solubilidade e de mobilidade dos íons ferro governa seu ciclo geoquímico nos solos tropicais. O processo de laterização implica, geralmente, na remoção de sílica e bases, liberando ferro dos minerais

silicatados, deixando, muitas vezes, uma mistura de óxidos, ou hidróxidos de ferro, e de alumínio e caulinita (WAKATSOUKI, 1977).

O ferro pode estar contido ou ocorrer na forma de diversos minerais. Destes, os principais são os óxidos de ferro. São conhecidos atualmente nove óxidos de ferro cristalinos. Dentre estes, goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), akaganeíta (β -FeOOH) e δ -FeOOH são comumente designados por oxidróxidos. Os outros são anidros, incluindo a hematita (α -Fe₂O₃), a maghemita (γ -Fe₂O₃), o ϵ -Fe₂O₃, a magnetita (Fe₃O₄) e a wustita (FeO). A wustita e o ϵ -Fe₂O₃ não são encontrados, naturalmente, na crosta terrestre (BIGHAM, 1977). Além destes, existem também os óxidos de ferro mistos, como por exemplo, os óxidos de ferro e titânio. Dentre estes, destacam-se a ilmenita (FeTiO₃), a pseudobrukita (Fe₂TiO₅), a titanomagnetita (Fe₂TiO₄) e a FeTi₂O₅.

Todos esses óxidos de ferro possuem muitas características em comum como, por exemplo, composição elementar, ocorrência e, em alguns casos, origem. Entretanto, diferenças em sua mineralogia, estrutura cristalográfica, propriedades magnéticas, capacidade de adsorção de íons etc. são bastantes acentuadas.

2.2. Atividade magnética

Os principais minerais magnéticos, encontrados comumente no solo, são os óxidos de ferro. O sistema ternário FeO-Fe₂O₃-TiO₂ compreende quase todos os óxidos simples de interesse no magnetismo de rochas e solos (TAYLOR, 1964). Medidas de susceptibilidade magnética para os minerais mais comuns, dentre os ferrimagnéticos e antiferromagnéticos, que ocorrem no solo e na rocha, são mostradas no Quadro 1.

Quadro 1 - Propriedades magnéticas de alguns minerais comuns no solo (SCHULZE, 1988)

Mineral	Susceptibilidade $10^8 \chi / \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$	Comportamento Magnético
Ortoclásio	-0,48	diamagnético
Calcita	-0,48	diamagnético
Caulinita	-1,9*	diamagnético
Dolomita	1,1	paramagnético
Muscovita	1 - 15	paramagnético
Biotita	15 - 65	paramagnético
Anfibólios	16 - 69	paramagnético
Piroxênios	4 - 94	paramagnético
Epídoto	25 - 31	paramagnético
Montmorilonita	2,7	paramagnético
Bentonita	5,8	paramagnético
Nontronita	86,3	paramagnético
Vermiculita	15,2	antiferromagnético
Ilmenita	170	antiferromagnético
Hematita	27 - 63	antiferromagnético
Goethita	35 - 126	antiferromagnético
Lepidocrocita	50 - 75	antiferromagnético
Magnetita	39.000 - 100.000	ferrimagnético
Maghemita	41.000 - 44.000	ferrimagnético

* Susceptibilidade da caulinita pode tornar-se ligeiramente positiva, dependendo do teor de ferro.

O magnetismo é uma propriedade física relacionada, diretamente, com a estrutura eletrônica da substância. Em certas substâncias, os elétrons desemparelhados acoplam entre si, abaixo de uma temperatura característica para cada substância. Se este acoplamento é paralelo (Figura 1-a), a substância é denominada ferromagnética e possui um momento magnético permanente. Em substâncias antiferromagnéticas, os spins estão orientados antiparalelamente dentro dos domínios, como mostra a Figura 1-b. Muitos átomos apresentam seus elétrons emparelhados e, portanto, não apresentam momento magnético, uma vez que os spins opostos cancelam-se (MULLINS, 1977). Quando o momento vizinho for antiparalelo não igual (Figura 1-c), existindo, portanto, um momento vizinho líquido, diz-se que a substância é ferrimagnética. Em substâncias, em que

os elétrons desemparelhados não se acoplam, são chamadas de diamagnética e paramagnética. As substâncias paramagnéticas possuem a propriedade de se orientarem a favor de um campo externo aplicado, em contrapartida às substâncias diamagnéticas, que se orientam ao contrário.

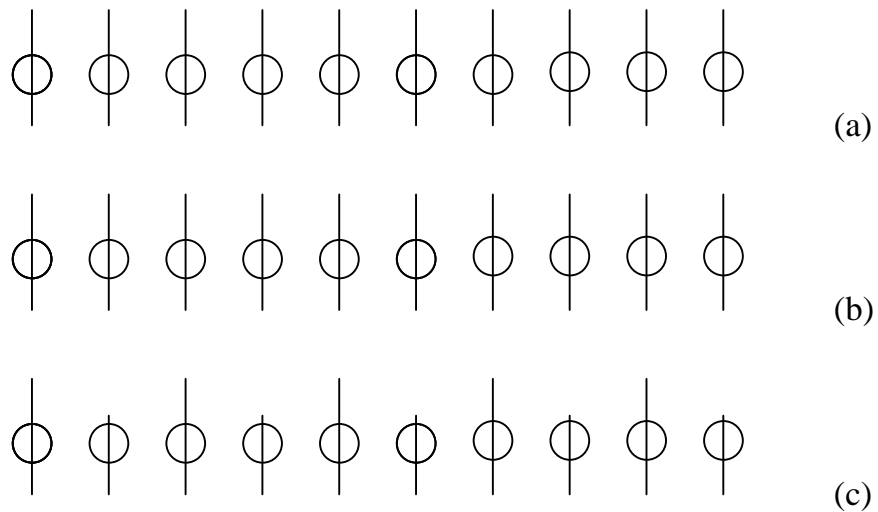


Figura 1 - Representação esquemática de spin atômico em estrutura de spin ordenado (a) ferromagneticamente, (b) antiferromagneticamente, (c) ferrimagneticamente (REITZ et al., 1988).

Propriedades magnéticas dependem não somente dos elementos presentes, mas também da estrutura cristalina, que determina os parâmetros de rede, o arranjo e o espaçamento, além da presença de elementos-traços (FERREIRA, 1991). Um bom exemplo é representado pela hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que é antiferromagnética, enquanto maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é ferrimagnética.

De modo geral, a origem da atividade magnética dos solos está na fração óxido de ferro, mais particularmente na magnetita (incluindo magnetitas oxidadas e titanomagnetitas) e na maghemita (incluindo a titanomaghemita), que são os dois principais minerais ferrimagnéticos dos solos brasileiros (RESENDE et al., 1986).

Magnetita e maghemita possuem uma estrutura de espinélio invertida. Nessas estruturas existem íons de ferro ocupando sítios tetraédricos e octaédricos. Na magnetita, os sítios tetraédricos e octaédricos são ocupados por íons Fe^{3+} e os sítios octaédricos, por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , em proporções iguais. A maghemita possui somente íons Fe^{3+} , distribuídos aleatoriamente entre os dois sítios. A ilmenita, bem como a hematita e a goethita, apresenta outro tipo de comportamento chamado antiferromagnético.

2.3. Espectroscopia Mössbauer

2.3.1. Radiação gama ressonante

Freqüentemente, o núcleo, formado a partir de seu predecessor por decaimento α e β , aparece em um estado excitado. O núcleo recém-formado liberta esta energia de excitação pela emissão de raios γ . Como um núcleo somente pode ter energias discretas, que dependem de sua estrutura, só podem ser emitidos raios γ , que tenham energias iguais à diferença em energia de dois níveis nucleares. Pela determinação das energias dos raios γ emitidos, podem ser deduzidos os diagramas dos níveis de energia de um núcleo. O núcleo ${}_{92}\text{U}^{238}$, por exemplo (Figura 2), emite partículas α que podem ter energias de 4,18 MeV ou de 4,13 MeV. Quando é emitida uma partícula α de 4,13 MeV, o núcleo resultante ${}_{90}\text{Th}^{235}$ surge num estado excitado, que tem energia de 0,05 MeV maior do que o estado alcançado, quando da emissão de uma partícula α de 4,18 MeV. Esta energia remanescente é liberada na forma de radiação gama (MAHAN, 1972). Os raios γ são fótons de grande energia (10 keV a 10 MeV). O núcleo emissor sofre um recuo ao emitir os gamas e, assim, a energia do fóton, que incide sobre o núcleo absorvente não será igual à diferença entre as energias dos estados excitados e fundamentais, mas, sim, menor.

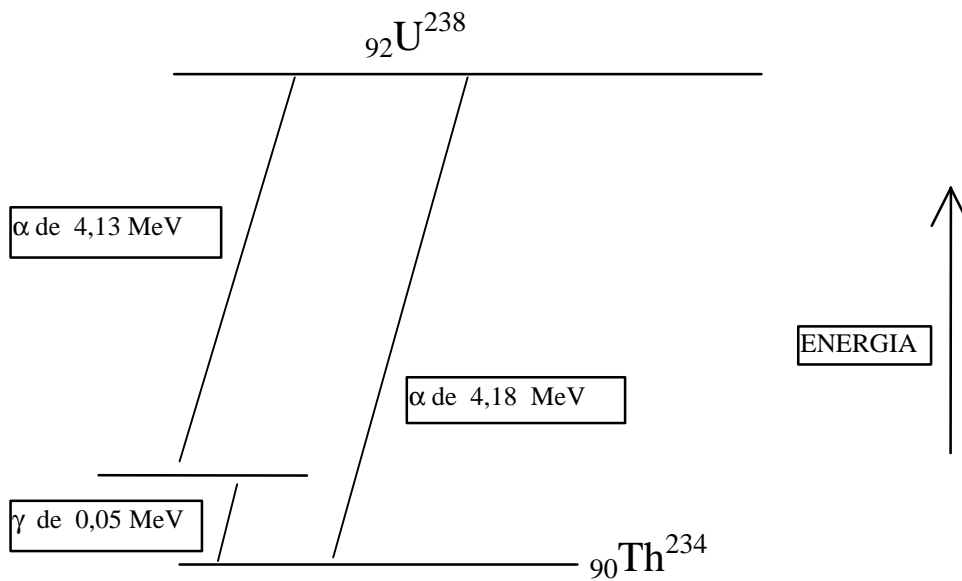


Figura 2 - Esquema do decaimento do ${}_{92}\text{U}^{238}$ para ${}_{90}\text{Th}^{234}$.

A energia da radiação, emitida ou absorvida por um átomo ou molécula, não é estritamente monocromática, mas, sim, distribuída em torno de um máximo. Isto se deve ao princípio da incerteza de Heisenberg. A forma desta distribuição é dada pela função Lorentziana

$$Y(E) = Y_0 \left[1 + \left(\frac{E - E_0}{1/2\Gamma} \right)^2 \right]^{-1}, \quad (1)$$

em que Y_0 é o máximo da distribuição, E_0 é a energia deste máximo e Γ é a largura natural do envelope de distribuição a $1/2 Y_0$. A largura teórica da distribuição (Figura 3) pode ser calculada por

$$\Gamma = \frac{\hbar}{t} \quad (2)$$

em que $\hbar = h/2\pi$ (h = constante de Planck) e τ é a vida média do estado excitado.

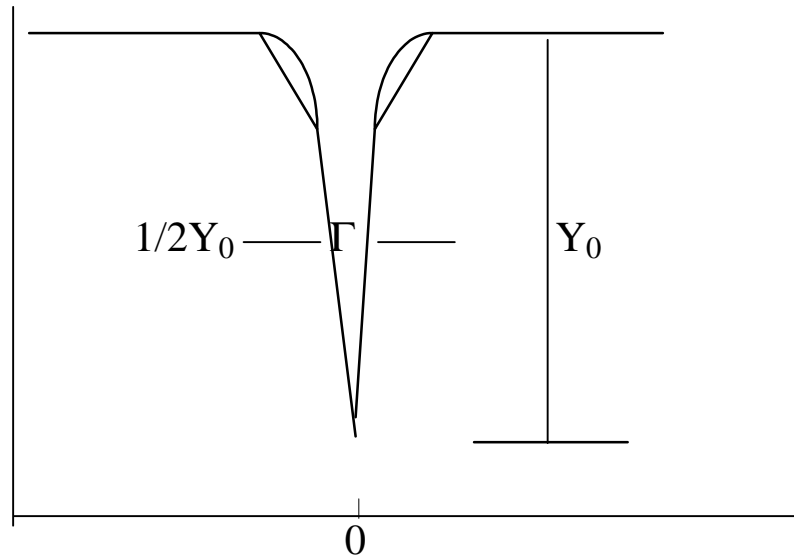


Figura 3 - Representação gráfica da forma da linha de ressonância e de sua largura à meia altura de Y_0 .

Na emissão e na absorção da radiação, alguma energia é sempre perdida, devido ao recuo do emissor. A energia de recuo na região óptica é muito menor do que a largura natural das linhas de emissão e absorção, e os dois envelopes produzem o fenômeno conhecido como absorção de ressonância. Porém, a energia de recuo produzida por um raio γ , emitido por um átomo livre, é muito maior que a largura teórica da linha (GONSER, 1975).

Uma vez que o *momentum* linear total do núcleo emissor é zero antes da emissão do raio γ , o módulo do *momentum* de recuo nuclear P_n , após essa emissão, precisa ser igual ao módulo do *momentum* P_γ , transportado pelo raio γ emitido. Sendo a massa nuclear M elevada e a velocidade de recuo do núcleo baixa, é possível usar a expressão clássica

$$P_n = (2.M.K)^{1/2} \quad (3)$$

para relacionar P_n com a energia cinética de recuo nuclear K . O *momentum* linear (P_γ) de raios γ é relacionado com a sua energia E , pela expressão relativística

$$P_\gamma = \frac{E}{c}, \quad \text{em que } c = \text{velocidade da luz.} \quad (4)$$

Como $P_n = P_\gamma$,

$$\frac{E}{c} = (2.M.K)^{1/2}. \quad (5)$$

Ou

$$\frac{E^2}{c^2} = 2.M.K, \quad (6)$$

que rearranjada dá

$$K = \frac{E^2}{2Mc^2}. \quad (7)$$

Como a soma da energia E dos raios γ , com a energia de recuo nuclear K , precisa ser igual à energia disponível no decaimento γ , verifica-se que E é inferior à energia do primeiro estado excitado de uma quantidade igual a K . Este é o decréscimo ΔE , na energia dos raios γ , em virtude do recuo nuclear:

$$\Delta E = K = \frac{E^2}{2Mc^2}. \quad (8)$$

Se o valor de M é elevado, ΔE é bastante pequeno, em relação a E . Pode-se assim, por exemplo, para o núcleo do ${}_{77}\text{Ir}^{191}$, estimar o valor de ΔE , fazendo $E = 0,129$ MeV (energia do primeiro estado excitado deste núcleo) e usando a

relação $uc^2=931 \text{ MeV}$ (em que u = massa relativística do núcleo de irídio) para exprimir em MeV a energia correspondente à massa de repouso do núcleo:

$$\Delta E = \frac{(0,129)^2}{2 \times 191 \times 931} \frac{(\text{Mev})^2}{\text{Mev}} = -4,7 \times 10^{-2} \text{ eV} . \quad (9)$$

A largura da linha natural do primeiro estado excitado do ${}_{77}\text{Ir}^{191}$, que tem uma vida média $\tau = 1,4 \times 10^{-10} \text{ seg}$, será

$$\Gamma = \frac{\hbar}{\tau} = \frac{6,6 \times 10^{-16} \text{ eV.s}}{1,4 \times 10^{-10} \text{ s}} = 4,7 \times 10^{-6} \text{ eV} . \quad (10)$$

Comparando-se os valores de (9) e (10), fica claro que os raios γ , emitidos durante o decaimento do primeiro estado do núcleo emissor ${}_{77}\text{Ir}^{191}$, não podem excitar um núcleo absorvente ${}_{77}\text{Ir}^{191}$, inicialmente no estado fundamental, ao seu primeiro estado excitado. O decréscimo de energia dos raios γ , devido ao recuo é 10^4 vezes maior do que a largura do estado que se deseja formar.

Considerando-se novamente o mesmo núcleo, mas admitindo-se que ele se mova com uma velocidade V . Antes de o fóton ser emitido, o núcleo, estando no estado excitado E_e , terá uma energia igual a

$$E_e + \frac{1}{2} mV^2 . \quad (11)$$

Após a emissão do gama, a energia do núcleo será

$$E_f + \frac{1}{2} m(V + v)^2 , \quad (12)$$

em que v é igual a velocidade de recuo. Pelo princípio da conservação de energia:

$$E_e + \frac{1}{2}mV^2 = E_f + \frac{1}{2}m(V + v)^2 + E_\gamma. \quad (13)$$

Desenvolvendo e fazendo $E_e - E_f = E_t$ (E_t = energia de transição), tem-se:

$$E_t = E_\gamma + \frac{1}{2}mv^2 + mVv. \quad (14)$$

Na expressão (14), $1/2mv^2$ será a energia cinética de recuo E_R e o mVv , o termo Doppler ou energia termal E_D , que, devido à sua dependência com a velocidade V , pode ser expressa por

$$E_D = 2(E_R \cdot K.T)^{1/2}. \quad (15)$$

A equação geral será então:

$$E_t = E_\gamma + E_R + E_D, \quad (16)$$

o que mostra que a energia E_γ difere da E_t pelo fator $E_R + E_D$ (BANCROFT, 1973).

A distribuição estatística das energias dos raios gama emitidos, representada na Figura 4, mostra que E_γ é deslocada de E_t por E_R e E_D será o alargamento da curva.

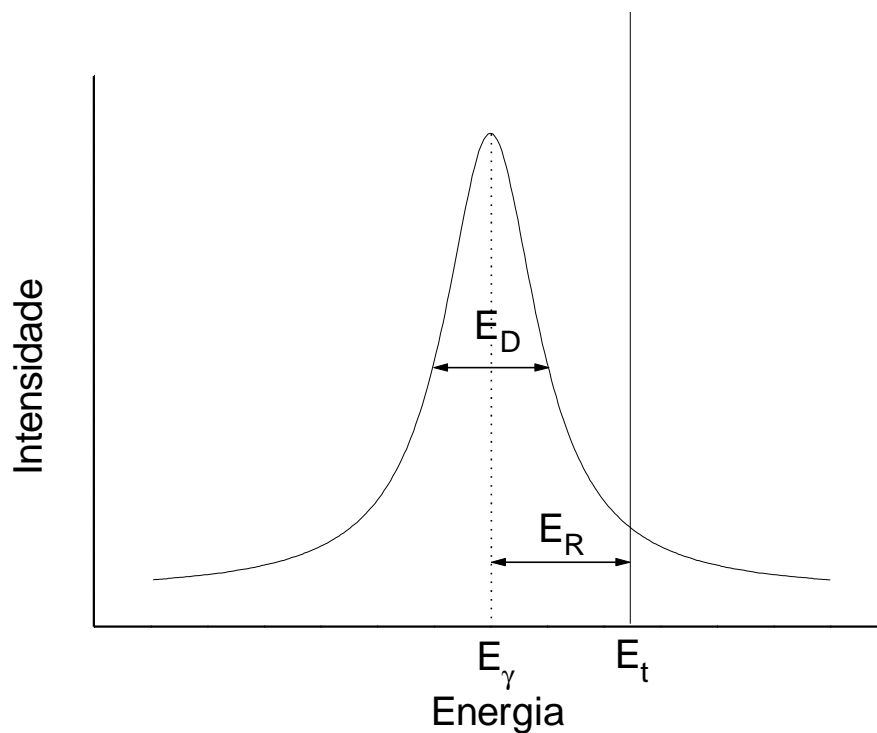


Figura 4 - Representação estatística da lorentziana na presença de recuo nuclear.

No processo de emissão dos raios gama, a curva de distribuição de energia está centralizada em $E_t - E_R$, enquanto para o processo inverso, isto é, de absorção de raios gama, ela está centralizada em $E_t + E_R$ (Figura 5). A interseção entre as duas curvas representa a absorção de radiação gama em ressonância (BRANCROFT, 1973).

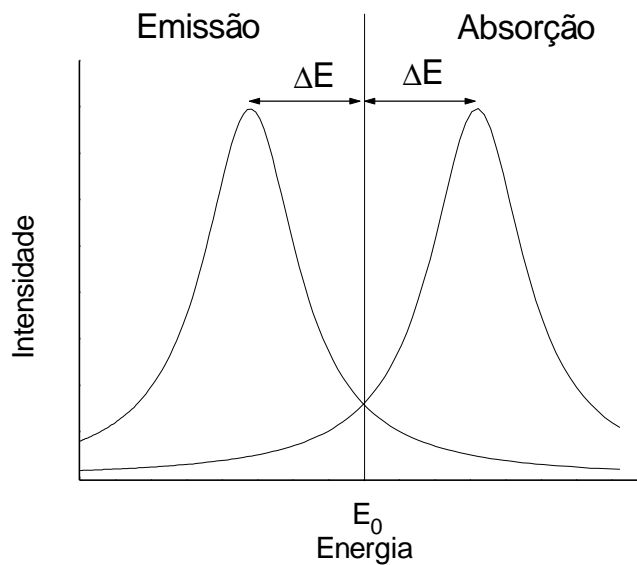


Figura 5 - Posições e formas das linhas de emissão e absorção de raios γ de um núcleo livre.

Uma das primeiras tentativas para aumentar a quantidade de absorção em ressonância incluiu o aumento da temperatura, e assim, o alargamento Doppler, em virtude da agitação térmica (BRANCROFT, 1973). O sucesso alcançado com este procedimento foi muito pequeno. O fracasso pode ser explicado pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Segundo este, a largura Γ , à meia altura da curva de distribuição, é dada por

$$\Gamma \times \tau = \hbar \therefore \Gamma = \frac{\hbar}{\tau} \quad (17)$$

em que τ é igual à vida média do núcleo, que é $6,58 \times 10^{-16}$. Assim, um alargamento considerável da curva de distribuição de energia γ provocaria um abaixamento da curva.

2.3.2. Efeito Mössbauer

Em 1957, o físico alemão Rudolf L. Mössbauer iniciou um estudo referente ao gama de 0,129 MeV, emitido pelo núcleo Ir^{191} excitado, que é formado pelo decaimento beta do isótopo-pai de Os^{191} . A solução, encontrada por Mössbauer, foi a de considerar não mais um núcleo livre, mas, sim, fazendo parte de uma rede cristalina. Quando, sob estas condições, a energia de recuo é menor que a mais baixa energia vibracional da rede, tem-se raios γ fruto de uma emissão, desprovida da perda de energia referente ao recuo do núcleo. Estas emissões de baixo recuo são otimizadas para raios γ de baixa energia, provenientes de núcleos fortemente ligados a uma rede cristalina a baixas temperaturas. Se estes raios γ incidirem sobre uma outra matriz, contendo o mesmo isótopo no estado fundamental, este núcleo absorverá, ressonantemente, e uma posterior reemissão acontecerá em direções ao acaso, ou seja, por fluorescência de ressonância (BERRY, 1983).

Para investigar os estados de energia de um núcleo particular por efeito Mössbauer, é primeiramente necessário ter uma fonte, contendo o mesmo elemento em um estado excitado. No estudo de sistemas contendo ferro, por exemplo, a fonte é constituída por núcleos de Fe^{57} , que pode ser obtido, quando o Co^{57} sofre captura espontânea de elétrons ($\text{Co}^{57} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{57}$), o qual atinge o estado fundamental, emitindo uma série de raios γ (Figura 6), dos quais os de energia igual a 14,4 keV são selecionados para a espectroscopia Mössbauer do Fe^{57} .

Contudo, como os estados de energia do núcleo dependem da interação entre o núcleo e seu ambiente eletrônico, as transições entre os estados fundamentais e excitados na fonte e no absorvente são diferentes. Esta propriedade é de grande importância, pois, do contrário, a técnica teria apenas um caráter qualitativo. Desta forma, a energia dos raios γ emitido, deve ser alterada, que é conseguido, dotando-se a fonte ou o absorvedor de uma

velocidade variável. Assim, em decorrência do efeito Doppler, o núcleo absorvedor receberá radiações gama de diferentes energias (BERRY, 1983).

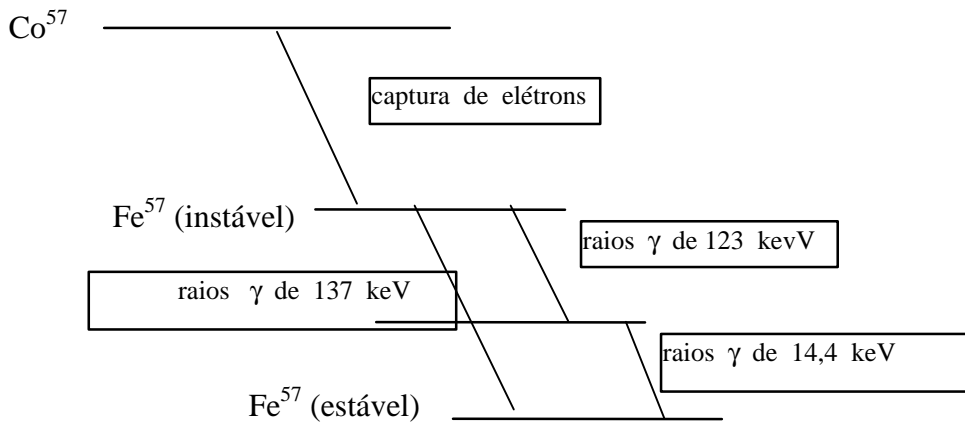


Figura 6 - Esquema do decaimento de Fe^{57} , indicando a população dos dois níveis, e as transições deste isótopo a 14,41 e a 136,46 keV.

Usando fonte e absorvedor de $^{191}_{77}Ir$ cristalino a uma temperatura de 88 K, Mössbauer fez com que a fonte oscilasse em relação ao absorvedor. Este movimento produziu variações ou deslocamentos Doppler positivos e negativos na frequência dos raios γ , acarretando na sua ressonância, que era de 0,129 MeV, correspondente à energia do primeiro estado excitado do $^{191}_{77}Ir$. A Figura 7 mostra a curva de absorção obtida, fazendo a energia dos raios γ variar em torno da energia ressonante (EISBERG e RESNICK, 1986).

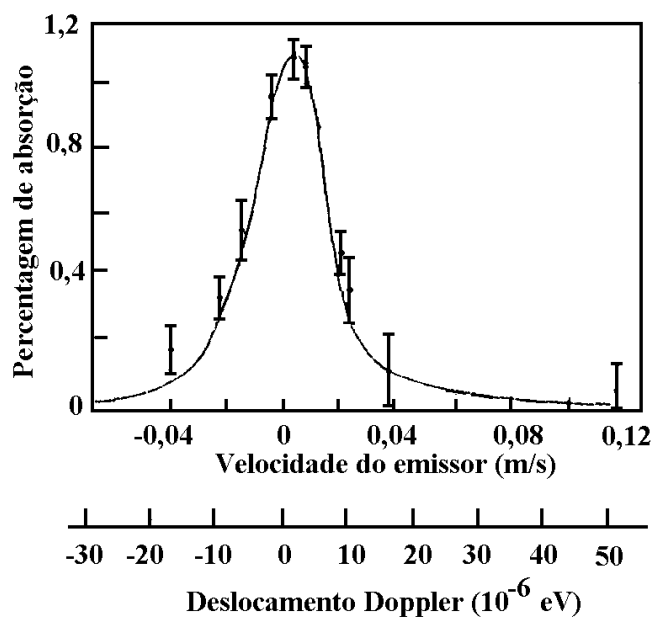


Figura 7 - O efeito Mössbauer no ${}_{77}\text{Ir}^{191}$ a 88 K, aplicando-se uma velocidade Doppler.

O espectro Mössbauer é, portanto, representado pelo gráfico que mostra a contagem dos raios γ , absorvidos em função da velocidade da fonte medida em $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$. As velocidades Doppler são obtidas por transdutores que, mais modernamente, são controlados por microprocessadores.

2.3.3. Interação hiperfina

Existem vários modos, pelos quais um núcleo interage com seu ambiente externo. Os elétrons s de um átomo têm uma densidade de carga finita no núcleo, os quais afetam os níveis de energia nuclear. Alguma mudança na função de onda do elétron s causa deslocamento nos níveis de energia nuclear e, conseqüentemente, deslocamento no ponto de máxima ressonância. Esta propriedade é conhecida como deslocamento isomérico.

A interação do núcleo com campos externos, sejam eles elétricos ou magnéticos, torna o aspecto do espectro mais complexo. Se o número quântico spin nuclear I for ≥ 1 , o núcleo apresentará um momento quadrupolar. O momento quadrupolar nuclear acoplará com um campo elétrico não-esférico e os níveis de energia desdobrarão em subníveis. Transições entre os subníveis produzem picos de múltipla absorção no espectro Mössbauer (HOBSON JR., 1970). Um campo magnético interagirá com o dipolo magnético nuclear para desdobrar os níveis de energia em subníveis magnéticos. Assim, picos de múltipla absorção poderão ser observados no espectro Mössbauer.

A seguir, são apresentados mais detalhes sobre essas interações.

2.3.3.1. Deslocamento isomérico

Os estados energéticos de um núcleo podem ser deslocados, em virtude do efeito do volume finito do mesmo. Esta diferença é dada pela equação

$$\mathbf{dE} = 0,4\mathbf{pZe}^2 R^2 |\Psi(0)|^2, \quad (18)$$

em que Z é o número atômico, e é a carga elétrica, R é o raio do núcleo e $|\Psi(0)|^2$ é a densidade de carga elétrica no núcleo. Como o volume nuclear, em geral, é diferente em cada estado de excitação, o deslocamento eletrostático (δE) será diferente em cada um deles e a energia de transição resultante pode ser dada por

$$\Delta E = (\mathbf{dE})_e - (\mathbf{dE})_g = 0,4\mathbf{pZe}^2 |\Psi(0)|^2 (R_e^2 - R_g^2). \quad (19)$$

Em espectroscopia Mössbauer, se o material absorvedor (amostra) for química e, ou, fisicamente diferente daquele, contido na fonte, implicará em diferenças na densidade de elétrons dos mesmos, que por sua vez resultará no deslocamento eletrostático dado por

$$\begin{aligned}
\mathbf{d} &= \Delta E_A - \Delta E_S = (E_A - E_0) - (E_S - E_0) = E_A - E_S \\
&= 0,4\mathbf{p}Ze^2 \left\{ |\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2 \right\} \cdot (R_e^2 - R_g^2). \quad (20)
\end{aligned}$$

Em que E_0 , E_S e E_A são os deslocamentos eletrostáticos, produzidos por um núcleo teórico, da fonte e absorvedor, respectivamente. O termo isomérico ($R_e^2 - R_g^2$) refere-se à propriedade física do isótopo Mössbauer. Já o "Termo Químico" $\{|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_S(0)|^2\}$, que dá a diferença de densidade de carga elétrica entre os núcleos da fonte e do absorvente, é o responsável pelas variações em δ , em decorrência das mudanças na composição e na estrutura química dos núcleos. A Figura 8 apresenta uma representação esquemática das interações, que produzem o deslocamento isomérico.

Os deslocamentos isoméricos crescem, positivamente, com a densidade de elétrons s nucleares, para os núcleos, cujo o termo ($R_e^2 - R_g^2$) for positivo. Se esta diferença for negativa, os deslocamentos isoméricos crescem negativamente. Como exemplo do primeiro caso tem-se o Sn^{119} e do segundo, o Fe^{57} (BANCROFT, 1973).

No caso do ferro, por exemplo, o espectro da espécie ferrosa (Fe^{2+}) é deslocado para velocidades mais positivas que a do ferro metálico. A perda de dois elétrons $4s$ na formação do íon ferroso diminui a densidade de carga do núcleo. Como o termo isomérico ($R_e^2 - R_g^2$) para o ferro tem um valor negativo, o resultado total, obtido pela equação 20, estabelece um deslocamento para energias mais altas, isto é, velocidades positivas (HOBSON JR., 1970).

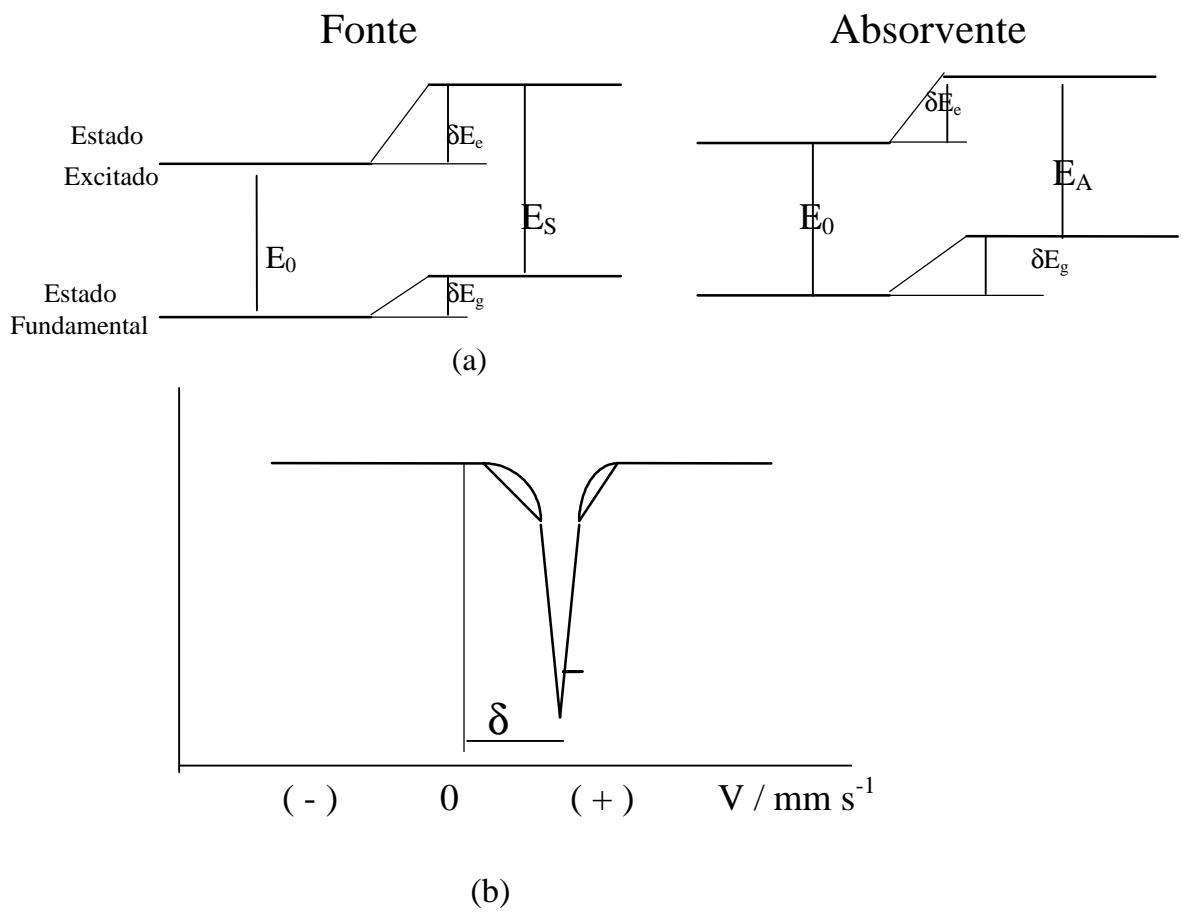


Figura 8 - (a) Representação gráfica dos níveis de energia nucleares e (b) o espectro Mössbauer resultante.

Embora os deslocamentos isoméricos sejam, diretamente, relacionados com os elétrons s nucleares, eles não são independentes dos elétrons p e d extranucleares, pois estes influenciam na densidade de elétrons s . Para o estado de maior oxidação do ferro (Fe^{3+}), o espectro, em vez de deslocar para velocidades ainda mais altas, recua, aproximando-se do espectro do ferro metálico. A remoção do elétron $3d$ diminui a blindagem aos elétrons nucleares, principalmente os elétrons $3s$. Seus orbitais contraem e a densidade de carga eletrônica do núcleo aumenta (HOBSON JR., 1970).

Portanto, o deslocamento isomérico pode dar informações importantes como, por exemplo, distinguir, entre o estado de valência dos elementos, o grau de eletronegatividade de ligantes, influência de ligações π , retrotransferência de cargas do metal para o ligante etc. (BERRY, 1983).

2.3.3.2. Interação quadrupolar

Em 1949, Dehmett e Kruger fizeram as primeiras observações da ressonância quadrupolar nuclear (GOL'DANSKII, 1964). A interação, entre o momento quadrupolar do núcleo com o gradiente de campo elétrico gerado pelos elétrons, no núcleo, pode ser descrita pelo hamiltoniano

$$H = \{eQ/[2I(2I - 1)]\}(V_{zz}I_z^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{xx}I_x^2) \quad (21)$$

em que e é a carga do elétron; Q é o momento quadrupolar nuclear; I é o spin nuclear; I_j são suas projeções nos eixos x , y e z ; V é o potencial elétrico; e V_{ij} , que é igual a $\delta^2V/\delta i^2$, é o i th componente da matriz, em que $(V_{zz}I_z^2 + V_{yy}I_y^2 + V_{xx}I_x^2)$ relaciona-se com a diagonal da matriz

$$\begin{vmatrix} V_{XX} & V_{XY} & V_{XZ} \\ V_{YX} & V_{YY} & V_{YZ} \\ V_{ZX} & V_{ZY} & V_{ZZ} \end{vmatrix},$$

referente ao tensor gradiente de campo elétrico (GCE) no sistema de eixos principais x , y e z . Na região do núcleo somente elétrons s possuem uma densidade finita de carga. Esses elétrons têm uma distribuição, esfericamente, simétrica e não contribuem para o GCE. Somente elétrons não s e cargas externas vicinais ao núcleo podem contribuir para o GCE (GONSER, 1975).

Considerando-se $V_{ZZ} > V_{XX} > V_{YY}$, em função do eixo principal, os componentes podem ser reduzidos a dois termos, V_{ZZ} e o parâmetro de assimetria n , que é dado por

$$n = \frac{V_{XX} - V_{YY}}{V_{ZZ}}. \quad (22)$$

O outro termo, V_{ZZ} , é usualmente escrito como "eq", quando V_{ZZ} é dado em unidades de carga eletrônica e . O hamiltoniano da interação, dado pela equação 21, pode então ser reescrito em termos das duas variáveis independentes, q e n , como

$$H = \{e^2qQ/[4I(2I - 1)]\}[(3I_z^2 - I(I + 1) + n(I_x^2 - I_y^2)] \quad (23)$$

O estado fundamental do Fe^{57} tem $I = 1/2$, o que impede uma interação quadrupolar. O estado excitado, com $I = 3/2$, apresenta esta interação, em decorrência de o campo elétrico não ser simetricamente esférico:

$$E_Q = \pm \frac{e^2qQ}{4} \times \left[1 + \frac{n}{3}\right]^{\frac{1}{2}}. \quad (24)$$

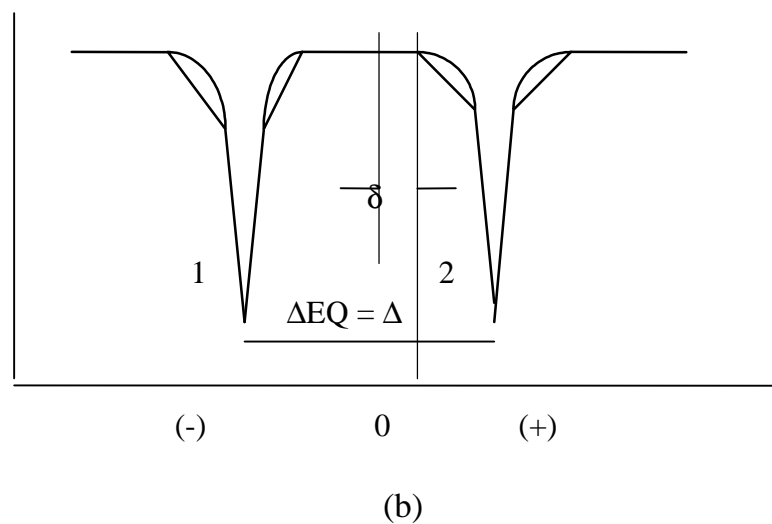
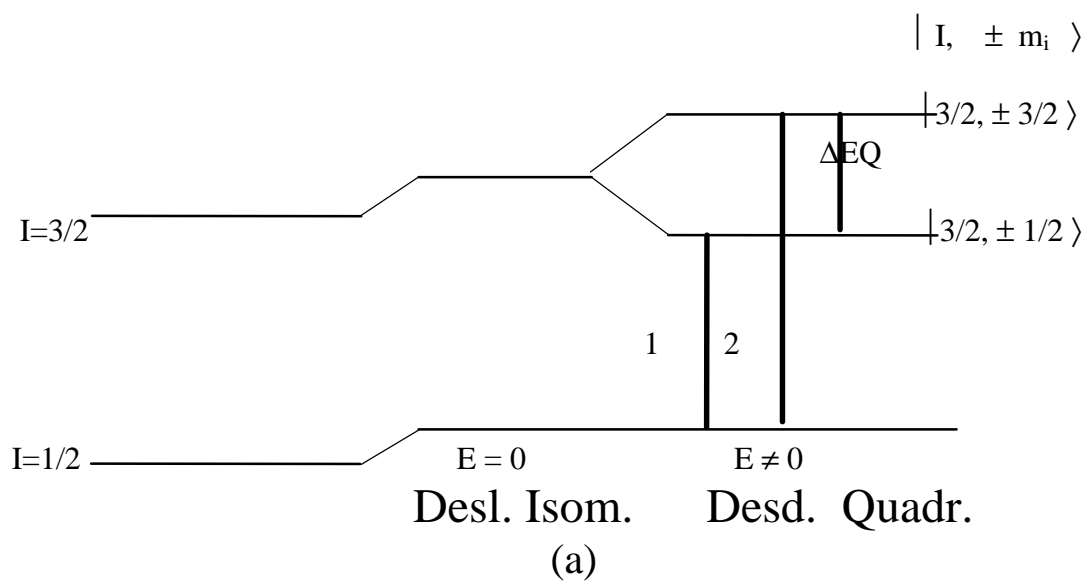


Figura 9 - Desdobramento quadrupolar para núcleos com spin $I=3/2$ no estado excitado. (a) O nível $I=3/2$ é dividido em dois subníveis por interação quadrupolar elétrica, o que dá origem a um (b) espectro Mössbauer constituído por um duplete.

Portanto, a presença de um GCE produz um desdobramento desse estado em dois níveis, separados em energia por

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \times \left[1 + \frac{n}{3} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (25)$$

Assim, quando o GCE for diferente de zero, aparecem duas transições do estado fundamental para o excitado (Figura 9-a). Para substâncias diamagnéticas e paramagnéticas, o espectro Mössbauer será então constituído de duas linhas de absorção, com a distância entre elas, correspondendo ao desdobramento quadrupolar (Figura 9-b).

2.3.3.3. Desdobramento magnético

A degenerância dos níveis de energia do dipolo magnético nuclear será levantada, se o núcleo for submetido a um campo magnético, proveniente do ordenamento magnético do próprio sólido, ou aplicado externamente. A energia de cada nível é dada por

$$E_m = \frac{-\mu H m_i}{I}, \quad (26)$$

em que μ é o momento de dipolo nuclear (magneton de Bohr); m_i é o número quântico magnético nuclear; I é o número quântico spin nuclear; e H é o campo magnético. Seis transições, governadas pela regra da seleção $\Delta m_i = 0, \pm 1$, produzem um espectro de seis linhas, como mostrado para ferro metálico na Figura 10.

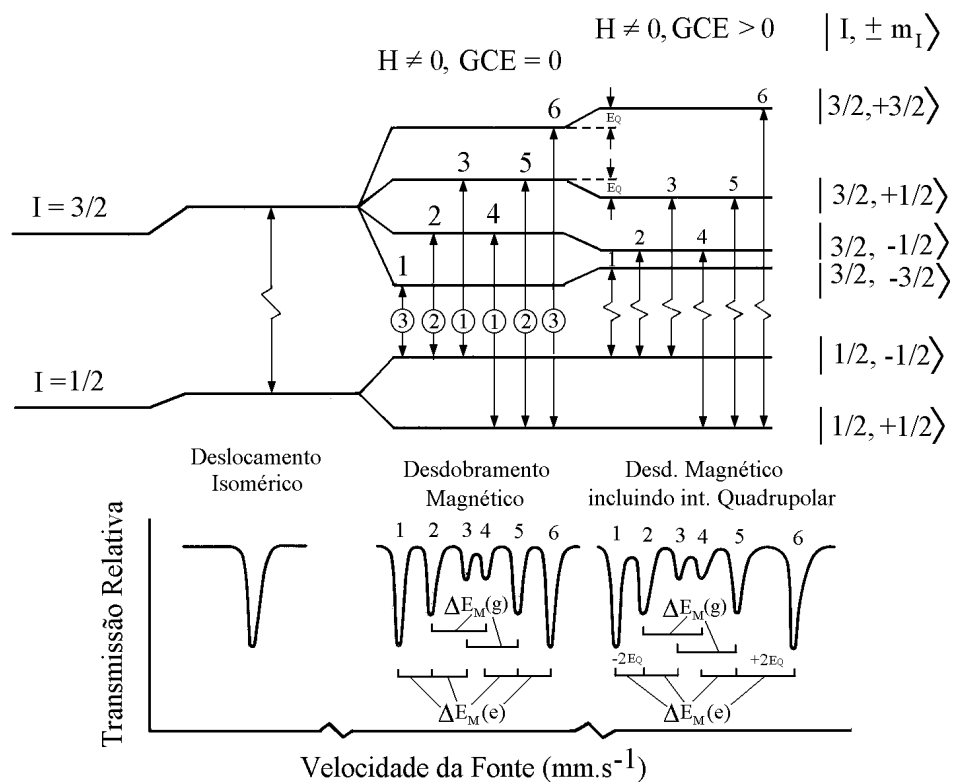


Figura 10 - Desdobramento do dipolo magnético sem ($H \neq 0, GCE = 0$) e com perturbação quadrupolar elétrica ($H \neq 0, GCE \neq 0$) e o espectro Mössbauer correspondente (GONSER, 1975).

Se uma interação quadrupolar está também presente, os níveis de energia são perturbados e os espaçamentos entre as linhas 1 - 2 e 5 - 6 tornam-se desiguais. O espectro de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Figura 11) apresenta este efeito.

O desdobramento dos dois picos de menor energia, S_1 , subtraído do de maior energia, S_2 , é igual ao valor da interação quadrupolar. Se o GCE tivesse simetria axial, esta diferença mediria diretamente a constante de acoplamento quadrupolar e^2qQ .

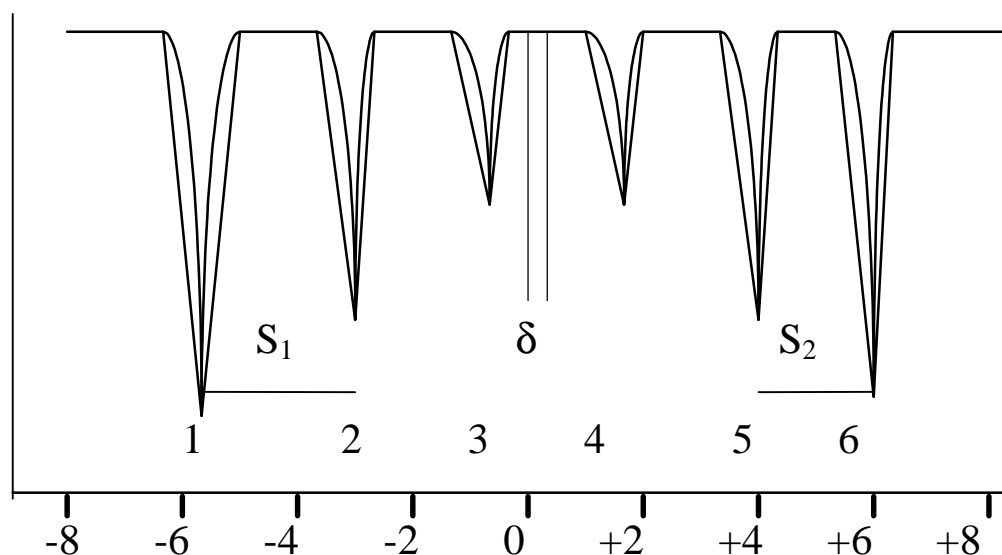


Figura 11- Espectro Mössbauer da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a 293 K.

2.3.4. Aplicações da espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é um método analítico qualitativo e quantitativo não-destrutivo. Durante os últimos 35 anos, a técnica, inicialmente originária de experimentos da Física Nuclear, tem-se tornado cada vez mais de natureza interdisciplinar, com crescente aplicação nas áreas de Geoquímica e Pedologia (MITRA, 1992).

A espectroscopia Mössbauer, aplicada à Química, tem mostrado ser um eficiente método de avaliação da densidade eletrônica no núcleo. A simples interpretação do deslocamento isomérico dá informações importantes como, por exemplo, o número de oxidação e coordenação de compostos. Interpretações recentes de δ têm sido direcionadas para obter-se melhor entendimento da ionicidade e covalenticidade das ligações; das propriedades eletrônicas (incluindo semicondutores) de semimetais; compostos inorgânicos e organometálicos; e pelo uso de cálculos referentes ao orbital molecular, apreciações mais refinadas da natureza das ligações em sólidos (GONSER, 1975).

Similarmente, o largo uso dos dados de desdobramento quadrupolar para a verificação dos sítios assimétricos de um átomo, ou do conjunto eletrônico sobre o núcleo, tem levado a estudos mais aprofundados, inclusive o efeito de rotação molecular em sólidos (GONSER, 1975).

A espectroscopia Mössbauer pode ser aplicada a uma variedade de sólidos. Mais ainda, a análise pode ser feita também em amostras heterogêneas. Isto é possível, porque a absorção de ressonância na espectroscopia Mössbauer é um processo puramente nuclear e, portanto, independe de fases adicionais, ou distâncias entre elas. Assim, a técnica tem se mostrado bastante útil na análise de materiais, nos quais os sólidos sob exame são complexos e multifásicos (MITRA, 1992).

Isótopos de uma variedade de elementos metálicos têm sido usados na investigação das propriedades de muitos metais e ligas, mas o Fe^{57} continua sendo o mais comumente usado, principalmente na indústria do aço. A técnica atualmente tem contribuído na caracterização do carvão, a fonte de combustível primário para indústria do aço (BERRY, 1983).

A espectroscopia Mössbauer também encontra aplicações em sistemas biológicos, onde o núcleo de Fe^{57} esteja presente. Podem ser feitas análises detalhadas do ambiente deste elemento em proteínas e enzimas. Existem ainda,

várias outras ilustrações importantes da aplicação da técnica na medicina (BERRY, 1983).

A espectroscopia Mössbauer é limitada ao estado sólido, porém não sendo destrutiva e não sujeito à interferência de outros núcleos é de grande valia no estudo de propriedades fundamentais e tecnológicas relevantes ao estudo de sólidos.

2.4. Estrutura cristalográfica e magnética das ilmenitas

2.4.1. FeTiO₃

Ilmenitas são normalmente descritas como espécies mineralógicas, cuja composição química ideal corresponde à fórmula FeTiO₃ (GRANT et al., 1972 e DANA et al., 1976). A ilmenita cristaliza-se no grupo espacial trigonal R3. Cristalograficamente, a ilmenita é semelhante à hematita, ambas pertencendo ao sistema romboédrico. A estrutura da ilmenita corresponde à estrutura da hematita (α -Fe₂O₃), pela troca de camadas de átomos de ferro nos planos (111), que são perpendiculares ao eixo *c*, por camadas alternadas de átomos de ferro e titânio. Neste tipo de arranjo, como pode ser visto na Figura 12, os cátions A e B formam camadas alternadas. Todos os sítios são cristalograficamente equivalentes e têm eixo de simetria ternário (piramidal).

A cela unitária romboédrica da FeTiO₃ contém duas unidades moleculares, e as posições atômicas podem ser descritas por cinco parâmetros de rede sumarizados no Quadro 2, onde para efeito de comparação são também mostrados os da α -Fe₂O₃. Estes parâmetros foram determinados por Barth e Posnjak, citados por SHIRANE et al. (1959).

Quadro 2 - Parâmetros estruturais da cela romboédrica da FeTiO_3 e da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

FeTiO_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
$\bar{R}3 (C_{3d}^2)$	$\bar{R}3C (D_{3d}^5)$
$a = 0,5538 \text{ \AA} \quad \alpha = 54^\circ 41'$	$a = 0,5424 \text{ \AA} \quad \alpha = 55^\circ 17'$
$2\text{Fe} \pm (u_1, u_1, u_1)$	$4\text{Fe} \pm (u, u, u)$
$2\text{Ti} \pm (u_2, u_2, u_2)$	$\pm (\frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} + u)$
$6\text{O} \pm (x, y, z)$	$6\text{O} \pm (x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z)$
$u_1 = 0,358$	$u = 0,355$
$u_2 = 0,142$	$x = 0,542 (0,550)$
$x = 0,555$	
$y = -0,055 (-0,040)$	
$z = 0,250 (0,2350)$	

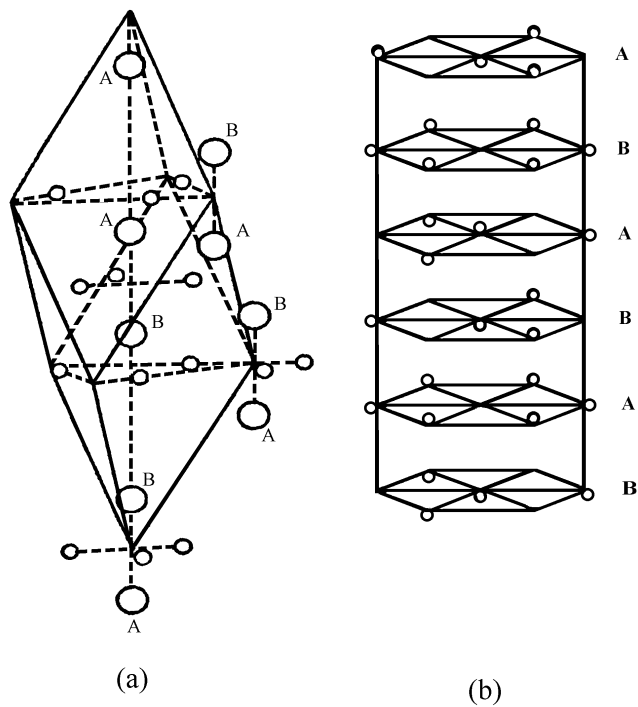


Figura 12 - Estrutura da FeTiO_3 e da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, mostrando (a) a cela unitária romboédrica e (b) a cela unitária hexagonal. Os círculos A representam Fe, e B representam o Fe na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e o Ti na FeTiO_3 (SHIRANE et al., 1958).

Como pode ser visto na da Figura 12-b, os arranjos dos átomos metálicos na FeTiO_3 e na do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ podem ser, convencionalmente, representados por uma rede hexagonal. As dimensões de cela unitária hexagonal, determinadas por SHIRANE et al. (1959) foram $a_0 = 0,5090$ nm e $c_0 = 1,4080$ nm. A cela unitária magnética contém 12 átomos de ferro distribuídos em seis camadas. Entre as várias configurações de spin possíveis, somente três arranjos são plausíveis. Estes três modelos são obtidos por considerar três seqüências de sinais ao longo do eixo hexagonal, (+ - - +), (+ + - -) e (+ - + -). Os spins na Figura 13-a estão acoplados ferromagneticamente dentro de cada camada, enquanto os modelos mostrados na Figura 13-b e 13-c têm arranjo de spin antiparalelo dentro da mesma camada. Segundo SHIRANE et al. (1959), o modelo dado pela Figura 13-a é o que melhor se adapta à estrutura magnética do FeTiO_3 . Portanto, os momentos de Fe^{2+} são ferromagneticamente acoplados entre si dentro de uma mesma camada, e os spins estão numa direção paralela ao eixo hexagonal c_0 . Em camadas adjacentes, quando o mineral estiver abaixo de sua temperatura de Néel, os spins estarão antiferromagneticamente acoplados. O grupo espacial para este tipo de acoplamento é o $R_{\bar{R}3}$.

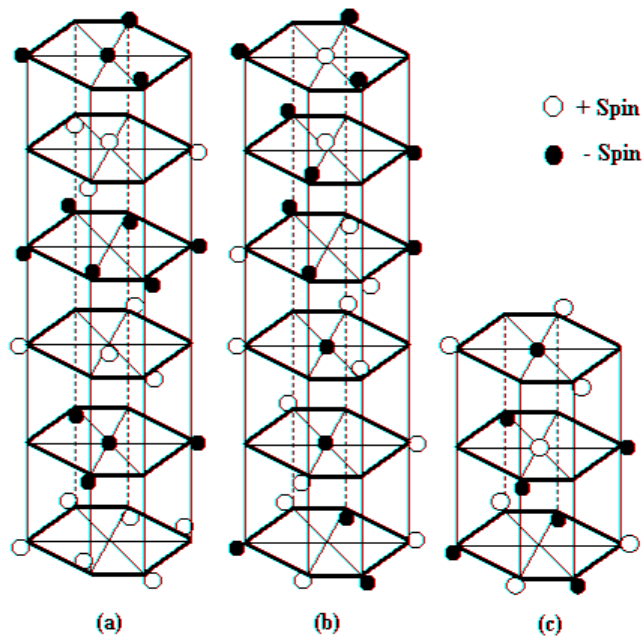
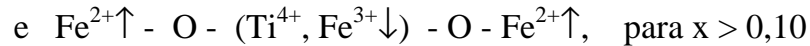
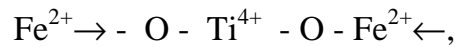
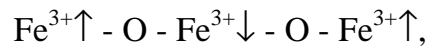


Figura 13 - Três possíveis estruturas magnéticas da ilmenita (FeTiO_3). As camadas de titânio são omitidas na figura (SHIRANE et al., 1962).

2.4.2. Estrutura da $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$

Segundo Shull et al. (1951), citado por SHIRANE et al. (1959), na $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ os íons ferro de uma mesma camada estão ferromagneticamente acoplados, porém, têm os momentos de spin com direcionamento perpendicular ao eixo c_0 . Nos planos adjacentes, similarmente à ilmenita, os íons ferro acoplam-se antiferromagneticamente, quando abaixo da temperatura de Néel.

Em soluções sólidas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e FeTiO_3 , nas quais a concentração de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ é maior que 10%, o direcionamento de spin ao longo do eixo c_0 é idêntico ao da hematita, isto é, perpendicular ao eixo c_0 . Assumindo que o Fe^{3+} substitui o Ti^{4+} na $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$ (em que x , é a fração molar de ilmenita), as estruturas magnéticas da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, da FeTiO_3 e da solução sólida, abaixo de suas respectivas T_N , podem ser ilustradas esquematicamente como



(THORPE, et al., 1977).

Nagata e Akimoto (1956), citados por THORPER et al. (1977) mostraram que o volume da cela unitária e, portanto, o comprimento do eixo hexagonal c_0 da solução sólida varia, em função da composição. Diferenças foram encontradas, por exemplo, por BAYER et al. (1972), ao fazer um estudo comparativo entre as ilmenitas terrestres e lunares (amostras trazidas da superfície lunar pela missão APOLLO 11). O eixo c_0 da amostra lunar é maior do que a da amostra terrestre. Segundo THORPE et al. (1977), a maior proximidade da estequiometria ($x = 1$) é o que proporciona o maior eixo c_0 da espécie lunar, enquanto as espécies terrestres, por se tratarem, na verdade, de soluções-sólidas, têm o eixo c_0 encurtado.

Forte momento ferrimagnético foi observado por BOZORTH et al. (1957) em amostras sintéticas com $x \leq 0,6$, em contrapartida à característica antiferromagnética dos membros finais da série $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Esta interação, mostrada na Figura 14, é atribuída por ISHIKAWA (1958) ao ordenamento dos íons titânio nas camada B do eixo c_0 . Este ordenamento, ainda segundo este autor, é muito sensível ao tratamento térmico da amostra, principalmente, quando a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ é próxima à unidade. A magnetização remanescente, encontrada por LAWSON e NORD JR. (1984) à temperatura do ambiente, para uma amostra sintética, cuja composição era de $0,2\text{Fe}_2\text{O}_3\text{0,8FeTiO}_3$, atribuída por eles a uma provável contaminação da amostra, provavelmente, se deva a esta interação.

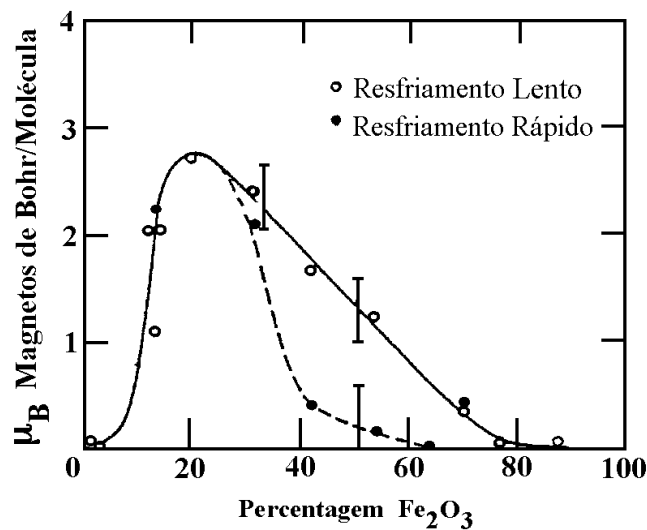


Figura 14 - Número de magnetos de Bohr por moléculas de $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$ em função da percentagem de Fe_2O_3 (BOZORTH et al., 1957).

2.4.3. Temperatura de Néel da $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$

A temperatura de Néel (T_N) para composições com $x = 1$, isto é, ilmenita estequiométrica, varia entre 56 e 57,7 K (MUIR et al., 1970; SENFTLE et al., 1975 e THORPE et al., 1977). Contudo, as amostras pulverizadas, quando orientadas, podem sofrer deslocamento da temperatura de Néel para maiores valores. SENFTLE et al. (1975) observaram que a T_N era deslocada para 60 K, quando as amostras eram orientadas, e concluíram que a ilmenita possui forte anisotropia magnética. Já a T_N da hematita é de 950 K. À temperatura do ambiente (300 K), a hematita possui carácter antiferromagnético e a ilmenita é paramagnética.

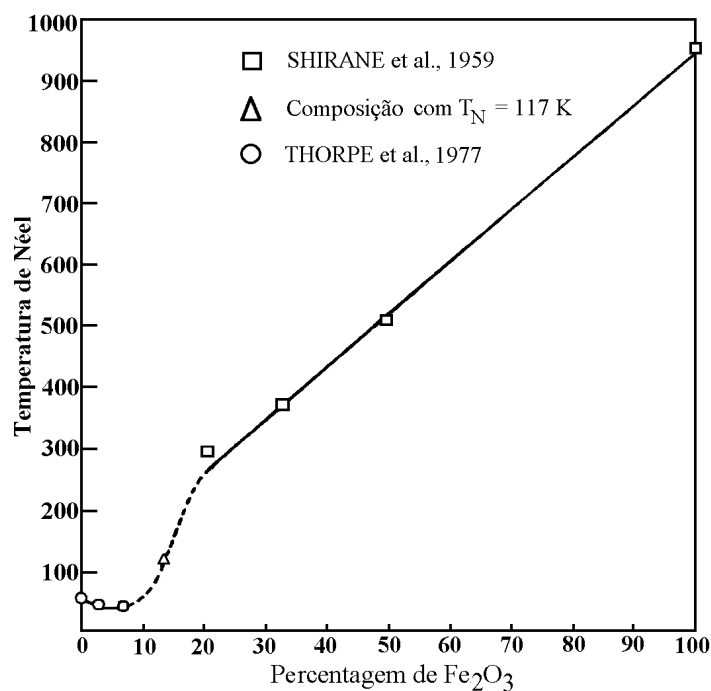


Figura 15 - Temperatura de Néel da solução sólida ilmenita-hematita em função da percentagem molar de Fe₂O₃ (THORPE et al., 1977).

Quando se trata do sistema Fe₂O₃-FeTiO₃, a temperatura do sistema (Figura 15) decresce quase que linearmente de 950 K (α -Fe₂O₃) até 57 K (FeTiO₃). Inicialmente, com a entrada de Fe³⁺ no sistema (< 10 mol %), ocorre um decréscimo da T_N, provocado pelo encurtamento do eixo c₀, o que possibilita um aumento da interação magnética de troca, gerando, assim, um acoplamento antiferromagnético de Fe³⁺ e Fe²⁺ (ISHIKAWA e SYONO, 1963). Quando x > 10%, uma solução sólida é formada e os parâmetros magnéticos resultantes são muito diferentes. Nesta faixa, a temperatura de transição paramagnética-antiferromagnética aumenta com a concentração de α -Fe₂O₃ (THORPE et al., 1977).

2.5. Estudo de ilmenitas por espectroscopia Mössbauer

Em 1961, até então passados três anos da descoberta do efeito Mössbauer, a técnica foi usada por RUBY e SHIRANE (1961) para o estudo de anomalias magnéticas do sistema $\text{FeTiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Medidas Mössbauer em ferro no estado paramagnético resultam em espectros compostos por um duplete, a partir do qual se determinam os parâmetros hiperfinos: deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ).

A interpretação de espectros Mössbauer de soluções sólidas $((1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3)$ é complicada, devido à coexistência de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , os quais produzem δ , Δ e campos hiperfinos diferentes. O ordenamento de íons titânio na fase ferrimagnética cria sítios A e B cristalograficamente diferentes, originando, assim, quatro diferentes tipos de ferro na sua estrutura, íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , distribuídos nas camadas A e B. Felizmente, os íons Fe^{3+} produzem, aproximadamente, os mesmos parâmetros Mössbauer nas camadas A e B, e o íon Fe^{2+} está quase que totalmente localizado na camada A do eixo hexagonal (SHIRANE et al., 1959). Isso torna necessário considerar somente íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , em um único conjunto de sítios.

Os espectros Mössbauer, assim como os parâmetros deles obtidos, variam sensivelmente com a composição da solução sólida $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$.

2.5.1. Com $x = 1$

À temperatura do ambiente, o espectro Mössbauer da FeTiO_3 é constituído por um duplete simétrico (Figura 16) característico de íons Fe^{2+} alto spin no estado paramagnético. Os parâmetros hiperfinos δ e Δ , calculados a partir do mesmo, possuem valores de 1,08 e 0,70 mm/s, respectivamente (GIBB et al., 1969; SINGHVI et al., 1974 e ARAMU et al., 1989).

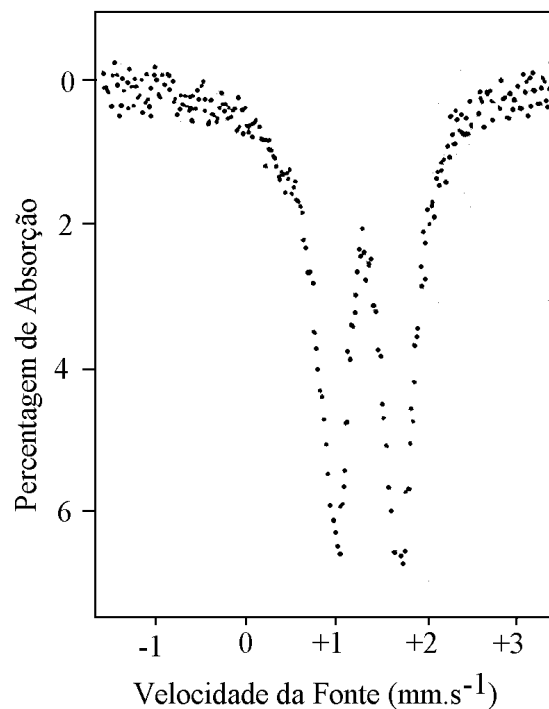


Figura 16 - Espectro de absorção Mössbauer de uma ilmenita estequiométrica (GIBB et al., 1969).

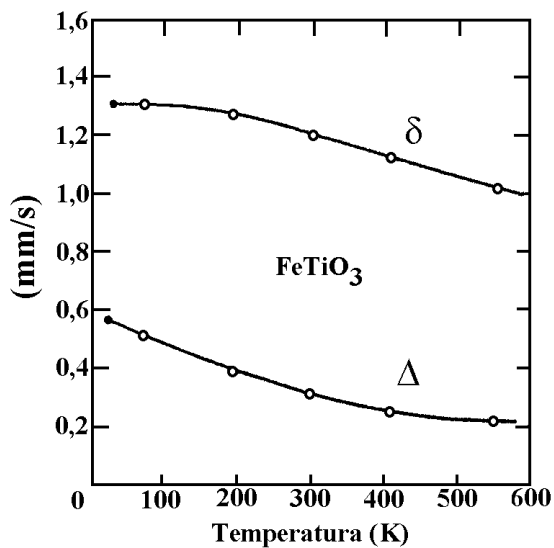


Figura 17 - Deslocamento isomérico (δ) e desdobramento quadrupolar (Δ) de uma ilmenita estequiométrica sintética, em função da temperatura (SHIRANE et al., 1962).

Os valores de δ e Δ variam com a temperatura, aumentando com o decréscimo da mesma. Isso foi verificado por RUBY e SHIRANE (1961) e por SHIRANE et al. (1962), ao efetivarem medidas Mössbauer de amostras sintéticas de FeTiO_3 em diferentes temperaturas, conforme mostrado na Figura 17.

O primeiro espectro Mössbauer abaixo da temperatura de Néel da ilmenita (55 K) foi obtido por SHIRANE et al. (1962) a 20 K. O espectro resultante constituía-se de três picos assimétricos, em vez do de seis picos esperados para o íon Fe^{2+} no estado antiferromagnético. O direcionamento do spin paralelo ao eixo [111] e a presença de um campo magnético interno de 70 kOe foram as explicações, dada pelos autores para este resultado. Contudo, WARNER et al. (1971), trabalhando com ilmenitas sintéticas, policristalinas, a uma temperatura de 5 K, conseguiram obter um espectro (Figura 18), cuja resolução era muito superior aos até então obtidos. O espectro constituía-se de um sexteto assimétrico. Segundo GRANT et al. (1972), o ponto de simetria dos sítios Fe^{2+} exige um gradiente de campo elétrico axialmente simétrico ao eixo principal Z do mais largo elemento diagonalizado V_{ZZ} , paralelo a c_0 . Porém, o H_{int} e Z são paralelos e uma simples expressão analítica pode ser obtida para a transição de energia em termos de H_{int} , e^2qQ , e δ , em que e é carga do próton; $q = V_{ZZ}/e$; Q é o momento quadrupolar nuclear; e δ é o deslocamento isomérico. O pequeno valor de H_{int} e o grande valor de e^2qQ deslocam a transição $|-1/3\rangle \rightarrow |-1/2\rangle$ para níveis de energia maiores do que a transição $|+1/2\rangle \rightarrow |+1/2\rangle$ e resultam nas intensidades de absorção relativas, em ordem ascendente de energia, 2 : 1 : 1 : 2 : 3 : 3.

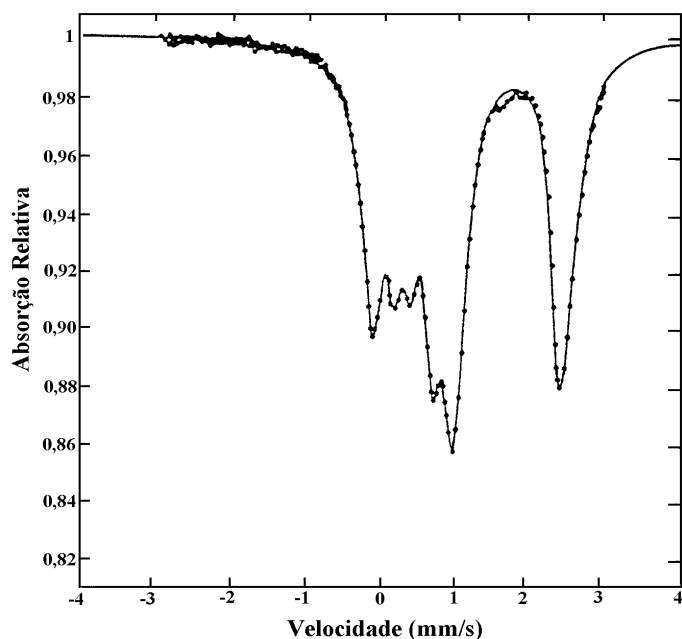


Figura 18 - Espectro Mössbauer de uma ilmenita policristalina sintética, à temperatura de 5 K (GRANT et al., 1972).

2.5.2. Com $0 \leq x \leq 0,40$

Quando x é igual a zero, o espectro e os parâmetros Mössbauer correspondem à hematita (Figura 19). Com a adição de íon Fe^{2+} , a interpretação dos espectros torna-se difícil, pois esta região é suscetível ao fenômeno conhecido por transferência de elétrons, que faz com que os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} percam suas identidades individuais e dêem origem a um único espectro com picos alargados e parâmetros Mössbauer médios (WARNER et al., 1972). O espectro Mössbauer resultante (Figura 20) é constituído por um subspectro I, indicativo de íon Fe^{3+} ferrimagnético, e um subspectro II, produzido por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Esta interpretação é suportada pelo fato de o deslocamento isomérico (δ) do subspectro II, 0,80 mm/s, ser muito próximo da média dos δ , observados para os íons Fe^{2+} (0,52 mm/s) e Fe^{3+} (1,31 mm/s). Na Figura 20, é mostrado ainda que nenhum subspectro é produzido unicamente por íons Fe^{2+} , sugerindo que todos os íons Fe^{2+} estejam envolvidos na transferência de elétrons

com igual número de íons Fe^{3+} . Nesta situação, a razão de área dos dois subespectros e o valor de x relacionam-se pela expressão

$$\frac{A_{\text{Fe}^{2+}}}{A_{\text{Fe}^{3+}}} = \frac{2x}{2 - 3x} \quad (27)$$

conforme se observa na Figura 21.

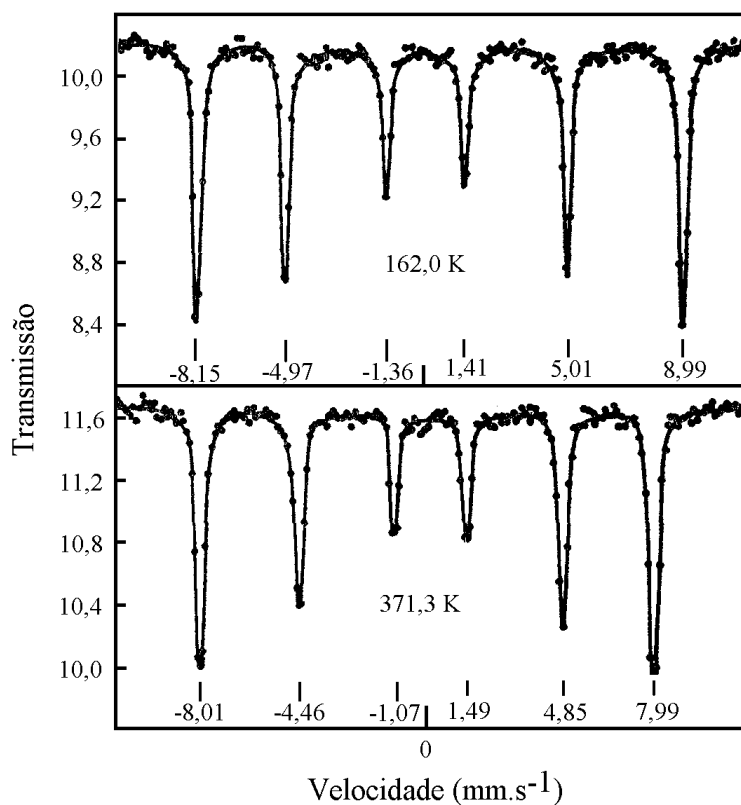


Figura 19 - Espectro Mössbauer da hematita abaixo (162,0 K) e acima (371,3 K) de sua temperatura de Morin (KÜNDIG et al., 1966).

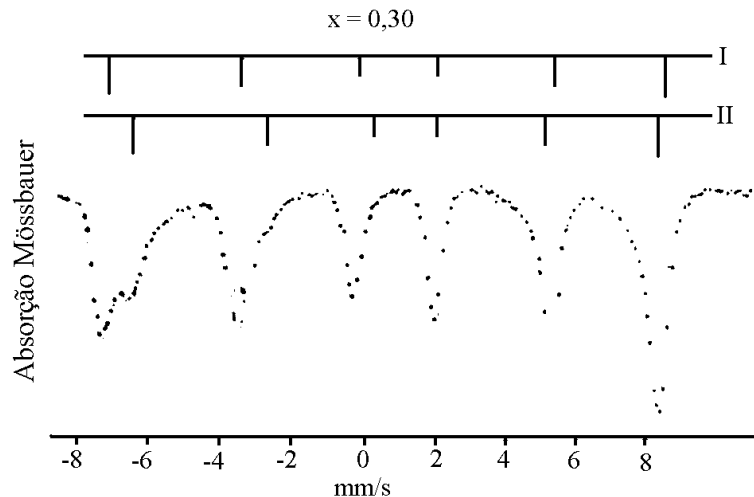


Figura 20 - Espectro Mössbauer à temperatura do ambiente de uma solução sólida, $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{FeTiO}_3$, com $x = 0,30$ (WARNER et al., 1972).

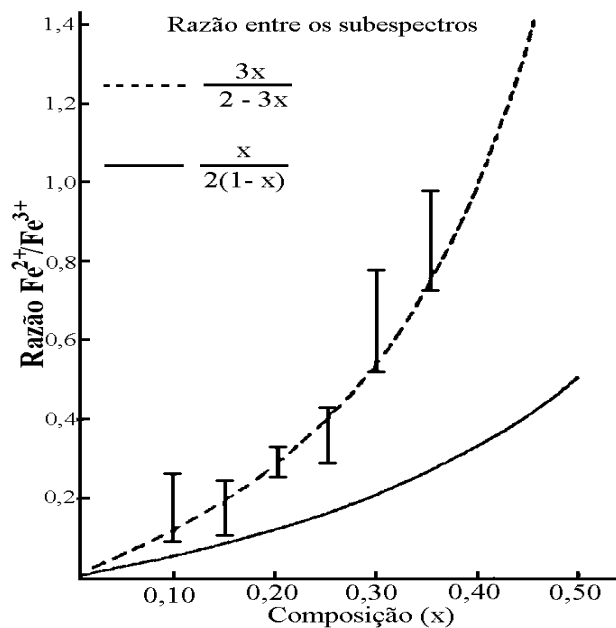


Figura 21 - Razão de área dos picos dos subspectros em função da composição. A linha contínua mostra a variação teórica quando os subspectros são produzidos por íons Fe^{2+} e Fe^{3+} individualizados. A linha pontilhada mostra a variação teórica quando um dos subspectros for a média de Fe^{2+} e Fe^{3+} em virtude do fenômeno de transferência de elétrons (WARNER et al., 1972).

2.5.3. Com $0,40 < x \leq 0,73$

Os espectros à temperatura do ambiente de amostras na região de $0,40 \leq x \leq 0,73$ tornam-se, progressivamente, mais difíceis de serem analisados, por causa do alargamento e da superposição dos picos. Isso levou RUBY e SHIRANE (1961) e depois SHIRANE et al. (1962) a concluir, erroneamente, que para uma amostra com $x = 0,67$, existia paramagnetismo remanescente abaixo da temperatura de Néel, avaliada em 370 K para esta composição, por medidas magnéticas. Seus espectros não eram suficientemente resolvidos a maiores velocidades e mostravam, portanto, apenas dois picos centrais de Fe^{2+} , indicando um suposto comportamento paramagnético remanescente. Mais tarde, WARNER et al. (1972), dispondo de espectros suficientemente mais bem resolvidos (Figura 22), conseguiram obter resultados indicativos de uma clara estrutura magnética abaixo da temperatura de Néel ($T_N = 370$, para $x = 0,67$). O alargamento dos quatro picos externos é atribuído a efeito de relaxação do Fe^{3+} (Van Der Woude e Dekker, 1965; Wickmann, 1968, citados por WARNER et al., 1972). Estes autores mostraram, ainda, que a composição da solução sólida, que tem a transição de Néel à temperatura do ambiente, é aquela dada por $0,37Fe_2O_3 \cdot 0,73FeTiO_3$.

Nesta região, aparece um terceiro subspectro, quando somente parte dos íons Fe^{2+} estiver participando do processo de transferência de elétrons. Ou seja, o espectro resultante é o produto de um subspectro médio (Fe^{2+} e Fe^{3+}) mais os respectivos subspectros de Fe^{2+} e Fe^{3+} individualizados (Figura 23), em que os subspectros I, II e III são produzidos, respectivamente, por (Fe^{2+} e Fe^{3+}), Fe^{3+} e Fe^{2+} .

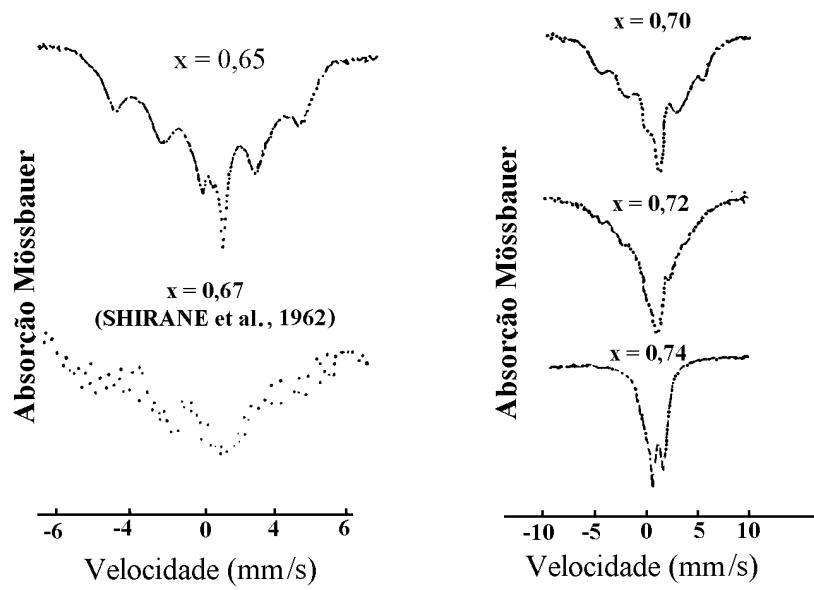


Figura 22 - Comparação de espectros Mössbauer de ilmenitas sintéticas com $x = 0,65$, $0,70$, $0,72$ e $0,74$, à temperatura do ambiente, com o resultado obtido por Shirane para $x = 0,67$ (WARNER et al., 1972).

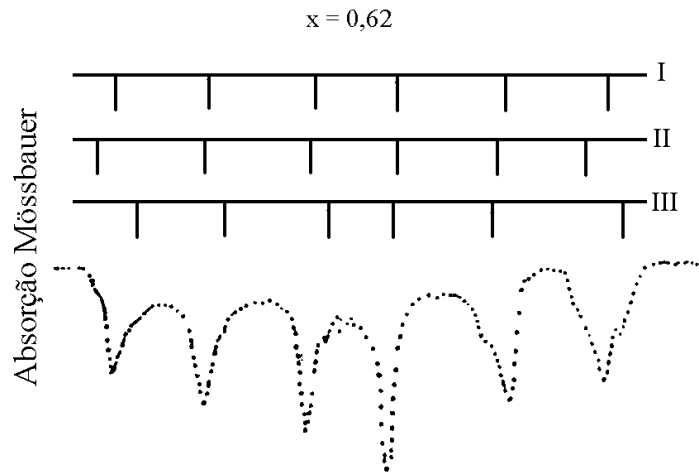


Figura 23 - Espectro Mössbauer à temperatura do ambiente, de uma solução sólida sintética com $x = 0,62$, tratada termicamente (WARNER et al., 1972).

2.5.4. Com $0,74 < x < 1,00$

A Figura 24 mostra a relação das razões entre áreas relativas dos subespectros, em decorrência do íon Fe^{2+} e do íon Fe^{3+} , em função da composição da solução sólida com $0,74 < x < 1,00$. É possível observar a concordância entre os valores experimentais e os teóricos, obtidos por meio da relação $2(1-x)/x = \text{AE}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{AE}_{\text{Fe}^{2+}}$ e mostrados pela linha contínua na figura. Os dados mostraram que não ocorre transferência de elétrons e, portanto, como já havia sido sugerido por SHIRANE et al. (1962), é suficiente considerar somente Fe^{2+} e Fe^{3+} em sítios distintos para o ajuste do espectro. Nesta região, o deslocamento isomérico é de $1,32(1)$ mm/s para o íon Fe^{2+} e $0,50(8)$ mm/s para o íon Fe^{3+} , enquanto o desdobramento quadrupolar é de $0,7(3)$ mm/s e $0,4(1)$ mm/s para os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente.

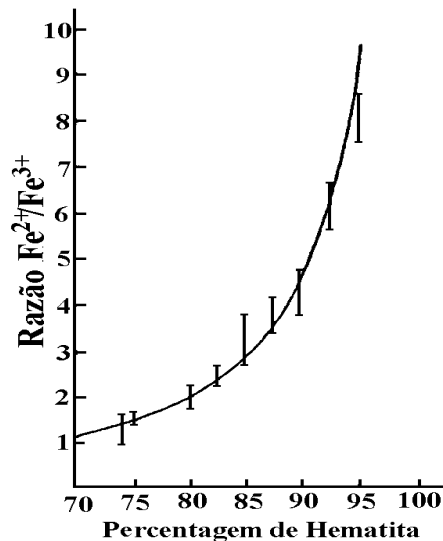


Figura 24 - Razão de área dos picos dos subespectros em função da composição da solução sólida sintética (WARNER et al., 1972).

O espectro, obtido por WARNER et al. (1972) a 35 K (Figura 25), para uma amostra sintética com x igual a 0,80, possui resolução suficiente para se distinguir entre o padrão de seis picos de Fe^{3+} , semelhante à hematita, e o de “três picos” de Fe^{2+} , similar ao da ilmenita, abaixo de sua temperatura de Néel. O

campo hiperfino, calculado para Fe^{3+} e Fe^{2+} , é de 507(5) kOe e 40(3) kOe, respectivamente. O campo hiperfino do Fe^{2+} na ilmenita estequiométrica é de 47 kOe (GRANT et al. , 1972), portanto, maior do que o valor obtido para a solução sólida com $x = 0,80$.

A região de $0,8 < x < 1,00$ é suscetível ao efeito de superparamagnetismo (SHIRANE et al., 1962 e WARNER et al., 1972).

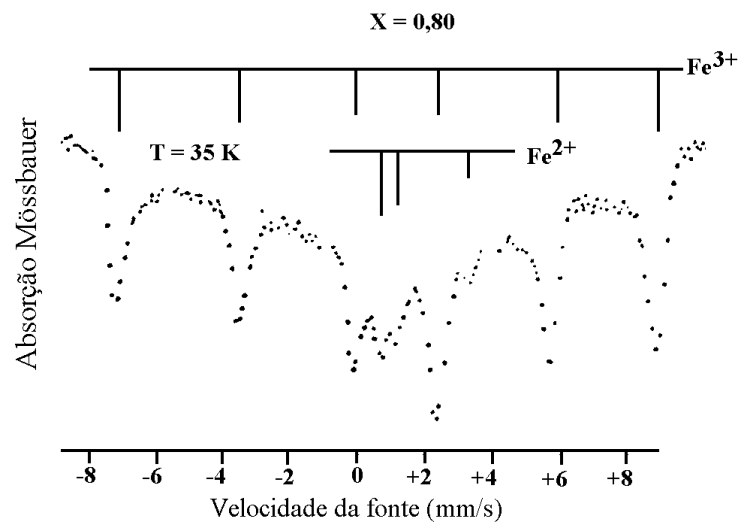


Figura 25 - Espectro Mössbauer a 35 K de uma solução sólida sintética com $x = 0,80$ (WARNER et al., 1972).

2.6. Espectros Mössbauer de ilmenitas naturais

A ilmenita é largamente encontrada na natureza e é freqüentemente depositada, juntamente com outros óxidos de ferro e titânio. O mineral, formado durante o resfriamento inicial do magma, é comumente encontrado na natureza como acessório de rochas ígneas básicas como, por exemplo, gabros, diabásios e basaltos (KLOCKMANN e RAMDOHR, 1961), onde ocupam lamelas presentes nos grãos de magnetitas, num típico processo de exsolução. Pode ainda ser encontrado em rochas metamórficas-máficas, como anfibolitos (GOMES,

1973 e PIRES e GONÇALVES, 1987). A ilmenita é um mineral muito resistente aos processos intempéricos, podendo ser encontrada nas frações mais grosseiras, até mesmo de latossolos (DEMATE e MARCONI, 1991). A grande ocorrência deste mineral, em areias de praia escuras, é mais um indicativo de sua resistência ao intemperismo. Porém, a composição desse mineral também muda com o intemperismo. Segundo SINGHVI et al. (1974), durante o intemperismo, os processos de alteração incluem oxidação de íons Fe^{2+} e lixiviação do TiO_2 , o que resulta na formação de pseudobrukita (Fe_2TiO_5). GIBB et al. (1969) também sugerem a presença majoritária de íons Fe^{3+} , em algumas ilmenitas de praias, e diz, ainda, que o ferro é gradualmente perdido, podendo o mineral ser convertido em rutilo por mecanismos desconhecidos.

GIBB et al. (1969), trabalhando com espécies naturais provenientes de diversas partes do planeta, descreveram como sendo anômalas as ilmenitas ocorrentes no Brasil. Esta afirmação baseou-se nos baixos valores de δ e Δ encontrados ($\delta = 0,62$ mm/s e $\Delta = 0,67$ mm/s). O menor valor para o deslocamento isomérico da ilmenita brasileira (+ 0,62 mm/s) indica, segundo o mesmo autor, espécies de ferro férrico, contribuindo com, aproximadamente, 90% do espectro mostrado pela Figura 26. O valor de x, calculado com base nos valores normalizados, fornecidos por esses mesmos autores, de FeO , Fe_2O_3 e TiO_2 , é igual a 0,40. O espectro Mössbauer à temperatura do ambiente de uma amostra com x igual a 0,40 possui um padrão antiferromagnético (WARNER et al., 1972). Como a Figura 26 não mostra este padrão, a presença do Fe^{3+} na amostra, ou pelo menos parte dele, deve ser proveniente de alguma contaminação. Uma possível hipótese seria a amostra tratar-se de Fe_2TiO_5 (pseudobrukita), cujos os valores de δ e Δ são 0,53 mm/s e 0,75 mm/s, respectivamente, os quais são bem próximos daqueles encontrados para a amostra brasileira.

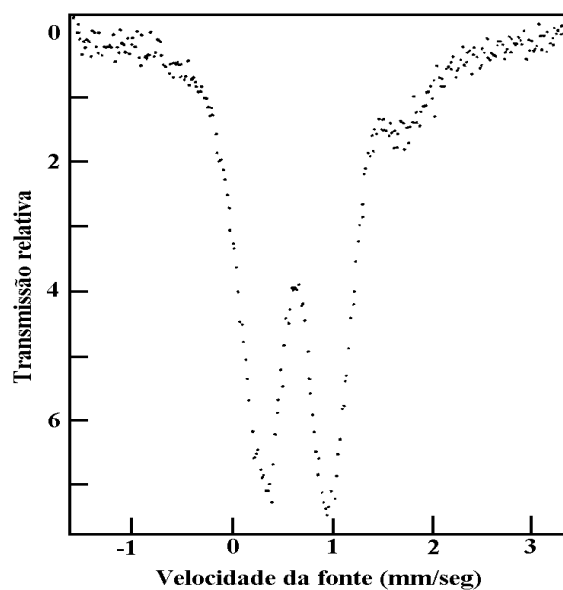


Figura 26 - Espectro Mössbauer à temperatura do ambiente de uma ilmenita natural proveniente do Brasil (GIBB et al., 1969).

Ilmenitas naturais são normalmente descritas pela fórmula FeTiO_3 . Porém, esta fórmula é apenas a ideal, uma vez que, em virtude dos processos de substituição isomórfica, cátions como Mg, Mn, Ni, Cr, Co etc. podem fazer parte deste mineral (ISHIKAWA e AKIMOTO, 1958). Existe também a possibilidade da ocorrência do ferro em seus dois estados de oxidação. O diagrama de fase ternária $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ engloba todas as possíveis soluções sólidas contínuas, existentes entre os três membros. Soluções sólidas contínuas existem entre FeTi_2O_5 e Fe_2TiO_5 (pseudobrukita), entre Fe_2TiO_4 (titanomagnetita) e Fe_3O_4 (magnetita) e entre FeTiO_3 (ilmenita) e Fe_2O_3 (hematita) (TAYLOR, 1964). A fórmula que melhor representa a composição química da série Fe_2O_3 - FeTiO_3 é dada por $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, com x variando entre 0 e 1.

Apesar de a literatura fornecer estudos detalhados para soluções sólidas sintéticas da série Fe_2O_3 - FeTiO_3 , o mesmo não acontece, quando se trata de amostras naturais, o que tem levado ao negligenciamento da possibilidade de formação de soluções sólidas naturais. Ainda hoje, muitos pesquisadores da área

de Geologia e Pedologia referem-se à ilmenita apenas por sua fórmula estequiométrica. GIBB et al. (1969), por exemplo, consideraram apenas um duplete, ao proporem o ajuste de espectros Mössbauer de ilmenitas naturais. GOULART et al. (1994), trabalhando com ilmenitas, retiradas da fração silte de Latossolos-Roxos do Triângulo Mineiro, MG, descreveram o mineral como fazendo parte da série $\text{FeTiO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com o valor de $x = 0,85$ para a solução sólida, $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$.

2.7. Anfibolito

Os anfibolitos são rochas metamórficas foliadas, compostas essencialmente por hornoblenda e plagioclásios. São as rochas diagnósticas mais comuns de metamorfismo regional de grau moderado a alto. O bandeamento pode estar presente, ou não, e a xistosidade megascópica não é, necessariamente, evidente em rochas, que não possuem mica. Por meio do microscópio, no entanto, uma orientação preferencial dos prismas de hornoblenda torna a xistosidade visível (HUANG, 1968). O Quadro 3 indica a composição química média dos anfibolitos.

Quadro 3 - Composição química dos anfíbolitos

Componente	%
SiO ₂	50,3
TiO ₂	1,6
Al ₂ O ₃	15,7
Fe ₂ O ₃	3,6
FeO	7,8
MnO	0,2
MgO	7,0
CaO	9,5
Na ₂ O	2,9
K ₂ O	1,1
P ₂ O ₅	0,3

Fonte: HUANG (1968).

Os anfíbolitos podem originar-se de rochas de diversas classes, principalmente de rochas ígneas básicas e semibásicas, de sedimentos impuros (calcários ou dolomíticos). Nem sempre é possível saber de que rocha provêm os anfíbolitos. Contudo, os que derivam de rochas ígneas ou sedimentares tendem a demonstrar diferentes características mineralógicas e texturais, podendo, assim, ser facilmente discriminadas (ERNST, 1975).

Nos anfíbolitos derivados de rochas ígneas-básicas, a hornoblenda e o plagioclásio tendem a ser igualmente abundantes. A granada, a almandina, a epídota e a biotita podem estar presentes. O quartzo e a biotita são geralmente minerais acessórios. A cianita encontra-se em um grupo restrito de rochas ricas em Al₂O₃. A esfena, a apatita e outros minerais opacos quase sempre estão presentes. Quando o grau de metamorfismo é mais alto, a ilmenita tende a tomar o lugar da esfena. O rutilo é de rara ocorrência. Nos anfíbolitos, derivados de sedimentos calcários mistos, a hornoblenda também está presente. O plagioclásio é menos abundante e o quartzo e a biotita estão em maior quantidade do que nos anfíbolitos “ígneos”. Os anfíbolitos formados de rochas ígneas ultrabásicas, distinguem-se pela carência de plagioclásios, e pela presença de anfíbólios altamente magnesianos, tais como anfíbolita e cummingtonita (WILLIAMS et al., 1968).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Coleta das Amostras

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram coletadas amostras de um anfibolito e de um perfil de solo dele derivado, em um corte de estrada (BR 120), sentido Viçosa-Ponte Nova, a 3 km do trevo de Viçosa, Zona da Mata, MG. Na rocha coletada, foram obtidas porções frescas e alteradas. No perfil do solo, foram coletadas amostras nos horizontes A (de 0 a 15 cm), B (de 15 a 30 cm) e C (5 m). As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos devidamente identificadas e conduzidas ao laboratório.

Para verificar a relação entre a litologia e as características mineralógicas e físico-químicas do mineral estudado, foi ainda coletada uma outra amostra de solo. Esta amostra, derivada do basalto, conforme evidências mineralógicas de campo, foi retirada do horizonte B (30 cm) do perfil de um Latossolo-Roxo eutrófico, localizado às margens da BR 154, sentido Cachoeira Dourada - Capinópolis, a 5,5 km da balsa (km 0) e a 2 km da saída de Cachoeira Dourada, no Triângulo Mineiro, MG.

3.2. Preparo das amostras

3.2.1. Rochas

As amostras de rochas foram trituradas com o auxílio de um martelo e um pequeno torno de mão. Em seguida, foram pulverizadas, sequencialmente, em gral de porcelana e moinho de bola até granulometria menor que 80 mesh (peneira com malha de 0,177 mm de abertura).

3.2.2. Solos

As amostras foram desagregadas manualmente, secadas ao ar e passadas em peneiras de 2 mm de malha, obtendo, assim, a terra fina seca ao ar (TFSA).

A fim de proceder à separação da fração areia ($2 \text{ mm} > \phi > 0,05 \text{ mm}$), e do silte ($0,05 \text{ mm} > \phi > 0,002 \text{ mm}$) e da argila ($\phi < 0,002 \text{ mm}$), tomaram-se 400 cm^3 de TFSA para dentro de um béquer de 2 L com 1.000 cm^3 de água e misturaram-se, vigorosamente, com o auxílio de um bastão de vidro, munido de revestimento de borracha na extremidade. A suspensão resultante foi colocada em um aparelho de agitação mecânica, durante 20 minutos, a fim de promover a desagregação mais efetiva da fração argila. A seguir, a suspensão foi passada vagarosamente, através de uma peneira de $50 \mu\text{m}$, separando-se a fração areia das demais. A areia, após ser exaustivamente lavada na peneira, foi colocada para secar ao ar.

A suspensão, contendo as frações silte e argila, foi colocada em um balde de 11 L e seu volume completado com água. O método convencional de VETTORI (1969) foi “adaptado”, uma vez que o dispersante NaOH foi substituído por $\text{NH}_4\text{OH } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, o que permitiria análises químicas posteriores, por espectrometria de absorção atômica e análises de sódio. A separação granulométrica não visava quantificar as frações do solo, tendo como

objetivo apenas separar as frações areia e silte, fontes em potencial de ilmenitas. Por esta razão, a fração argila obtida foi descartada. Após cada sifonação, a suspensão remanescente era dispersada, por meio de um agitador mecânico (Figura 27). Repetiu-se o procedimento até que, após um período de tempo de quatro horas, a suspensão se apresentasse límpida (JACKSON, 1969). Os resíduos obtidos foram transferidos para placa de Petri e secos ao ar.

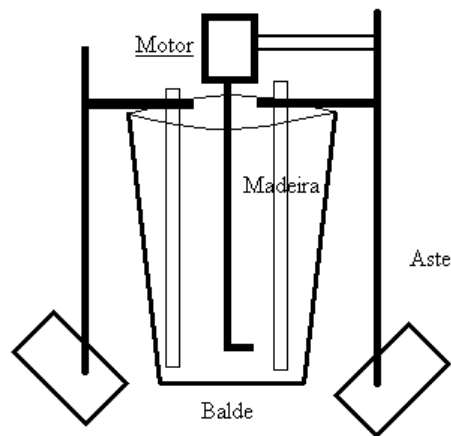


FIGURA 27 - Esquema da montagem para se fazer uma dispersão efetiva da fração argila.

3.3. Separação magnética

Em rochas máficas e em solos delas derivados, é comum a ocorrência de ilmenitas em lamelas presentes nas magnetitas e maghemitas, num processo típico de exsolução (ALLAN et al., 1989). Uma vez que a ilmenita é reconhecidamente um mineral de baixa susceptibilidade magnética, sua presença nos concentrados magnéticos pode ser atribuída a fenômenos de arraste (GOULART et al., 1994), o que permitiria classificá-las como de natureza lamelar. Assim, as amostras de rocha, bem como as frações areia e silte dos solos estudados, foram submetidas a separações magnéticas. Para isso, as mesmas, colocadas sobre uma folha de papel, eram expostas ao campo magnético de um

ímã giratório proveniente de um agitador magnético, do qual foi removida a capa externa. Por meio de movimentos laterais do papel, era possível separar as espécies magnéticas, que eram, em seguida, removidas do meio com o auxílio de um ímã de mão, envolvido em plástico. Com o objetivo de aumentar o grau de separação, a fração magnética assim obtida, era suspensa em água e revolvida com agitador magnético, sobre o qual se depositavam as partículas magnéticas, das quais, por atrito, eram liberadas as não-magnéticas. As águas das suspensões eram periodicamente trocadas, repetindo-se o processo até que as mesmas se apresentassem límpidas.

3.4. Tratamentos químicos

Visando obter ilmenitas puras, porções magnéticas e não-magnéticas das amostras foram submetidas a tratamentos químicos.

3.4.1. Ataque com NaOH 5 mol.L⁻¹

Ilmenitas e minerais silicatados, tais como plagioclásios e piroxênios (augita), presentes em rochas máficas, apresentam superposição de reflexões nos difratogramas de raios X e linhas de absorção em espectros Mössbauer. Este fato dificulta sobremaneira a caracterização das ilmenitas, presentes nestes tipos de rochas, motivo pelo qual as amostras de rochas estudadas foram submetidas a tratamentos com soluções de NaOH 5 mol.L⁻¹ (NORRISH e TAYLOR, 1961 e KAMPF e SCHWERTMANN, 1982). Para tanto, subamostras de, aproximadamente, 5 g do concentrado magnético da rocha anfibolítica foram colocados em béquer de teflon de 100 mL e deixados sob fervura em banho de areia durante 8 horas, em três dias consecutivos. Devido à evaporação, os volumes das soluções de NaOH eram periodicamente acertados. Após o ataque,

as misturas ainda quentes foram transferidas para béqueres de PVC, onde foram deixadas, decantando durante 20 minutos. Os fundos dos béqueres foram então apoiados sobre um ímã de alto falante (8 cm de diâmetro) para que os materiais magnéticos ficassem retidos, enquanto os sobrenadantes eram descartados. O resíduo magnético, obtido a partir da rocha Anfibolítica, apresentava-se em pequena quantidade, o que levou repetir o ataque básico em novas porções da rocha (10 subamostras), juntando-se no fim todos os resíduos resultantes. Os resíduos finais foram lavados diversas vezes com água destilada e uma vez com solução de HCl 0,5 mol.L⁻¹ (30 minutos de contato) para dissolver a sodalita formada; duas vezes com (NH₄)₂CO₃ 1 mol.L⁻¹ para eliminar o excesso de NaCl (KAMPF e SCHWERTMANN, 1982); foram secos em estufa a 110°C. Repetiu-se o processo para as porções não-magnéticas das rochas e para as magnéticas e não-magnéticas do solo, sendo o tempo de ataque, nestas últimas, reduzido a 1 hora.

3.4.2. - Ataque com mistura de HCl:H₂SO₄ (19:1)

Tendo em vista o estudo das ilmenitas lamelares, o concentrado magnético, obtido após tratamento com solução de NaOH 5 mol.L⁻¹, foi atacado com a mistura de HCl:H₂SO₄, na proporção de 19:1 (GOULART et al., 1994), o que promoveu a solubilização do material magnético hospedeiro. A mistura ácida (±50 mL), contendo de 1 a 2 g de amostra foi colocada para reagir em um béquer de 100 mL em banho de areia a 120°C. A reação só foi interrompida, quando o resíduo no fundo do béquer não era mais atraído por um pequeno ímã de mão. As amostras da fração não-magnéticas também foram submetidas ao mesmo ataque químico, visando eliminar hematitas e goethita presentes, durante 20 minutos, tempo médio gasto para os concentrados magnéticos.

As ilmenitas, obtidas das porções não-magnéticas da fração silte, apresentaram, mesmo depois do tratamento alcalino, grande quantidade de

quartzo como contaminante. A presença deste mineral, em grande quantidade, poderia comprometer a qualidade dos difratogramas de raios X destas frações, o que dificultaria os cálculos de parâmetro de rede das ilmenitas estudadas. Estas misturas foram colocadas em suspensão em béqueres de 200 mL com 50 mL de água destilada. O béquer foi submetido a movimentos giratórios manuais até se obter uma separação visual entre o quartzo e a ilmenita, no fundo do recipiente. Esta separação era facilmente visualizada, devido ao contraste de cor entre os dois minerais (preto e branco). Com o uso de uma pipeta volumétrica, o quartzo era removido para outro béquer. O processo foi repetido diversas vezes, até que a cor negra, característica de ilmenita, fosse a mais homogênea possível.

3.5. Análise mineralógica por difratometria de raios X

As amostras depois dos tratamentos prévios foram submetidas à difratometria de raios X, sendo utilizado um aparelho da marca Rigaku Radiation Seigerslex com tubo de cobre e monocromador de grafite. As análises foram submetidas em corrente de 30 mA e tensão de 40 kV. A velocidade de varredura utilizada foi $1^\circ\theta.\text{min}^{-1}$ e a velocidade do papel de $20\text{ mm}.\text{min}^{-1}$. A escala utilizada foi 1×10^3 . Inicialmente foram feitas varreduras entre os ângulos de 10 e $34^\circ\theta$ para todas as amostras. Depois, objetivando um maior refinamento dos parâmetros de rede de algumas amostras, estrategicamente, selecionadas, a faixa de varredura foi restringida a de 30 a $33,5^\circ\theta$. Para cada amostra, foram feitas quatro varreduras nesta faixa. Para o cálculo do parâmetros de rede, obtido a partir da média das quatro varreduras, foi usada a reflexão com hkl (300).

3.6. Medidas de magnetização

As ilmenitas, obtidas após tratamentos prévios, foram submetidas a medidas de magnetização espontânea σ ($\text{JT}^{-1}\text{kg}^{-1}$), utilizando-se um magnetômetro portátil, com campo fixo de 0,3 Tesla (COEY et al., 1992).

3.7. Análise por espectroscopia Mössbauer

As ilmenitas, obtidas após os tratamentos prévios, foram submetidas à análise por espectroscopia Mössbauer de transmissão com Fe^{57} . As amostras, devido aos seus altos teores em ferro, foram misturadas com sacarose na proporção aproximada de 2:1 e acondicionadas em pastilhas, utilizadas como absorvedores e, em seguida, os espectros foram numericamente analisados.

Foram obtidos espectros à temperatura do ambiente (~ 300 K) e à temperatura de ~ 85 K em velocidades máximas de 2,638 mm/s e de 10,512 mm/s. As calibrações foram feitas com folha de ferro metálico. Os dados foram tratados numericamente em computador (PC 486 DX 2), com os programas de ajuste MBFIT e NORMOS.

3.8. Análise química

3.8.1. Determinação de Fe^{2+}

Os teores de FeO nas amostras foram quantificados, por meio de volumetria de oxidorredução, segundo o método proposto por OLIVEIRA et al. (1995). Para tanto, exatamente cerca de 50 mg de amostra foram pesados para dentro de um frasco de PVC de 200 mL, juntamente com 7 g de H_3BO_3 e 1 g de NaHCO_3 . Após preparar a montagem, como mostrada na

Figura 28, foram adicionados 30 mL de uma mistura de $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}$ (1:2) no frasco A, o qual foi imediatamente fechado e colocado para reagir em banho de água a $\sim 90^\circ\text{C}$ até que o material de cor negra, característico de ilmenita, não fosse mais visualizado. Ao término do ataque, o conteúdo do frasco era quantitativamente transferido para um “erlenmeyer” de 250 mL, ao qual foram adicionados 10 mL de solução de H_2SO_4 (1:5); 5 mL de solução de H_3PO_4 a 85%; de 6 a 7 gotas de difenilamina; e água deionizada até o volume de 150 mL. A mistura foi então titulada com solução-padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$.

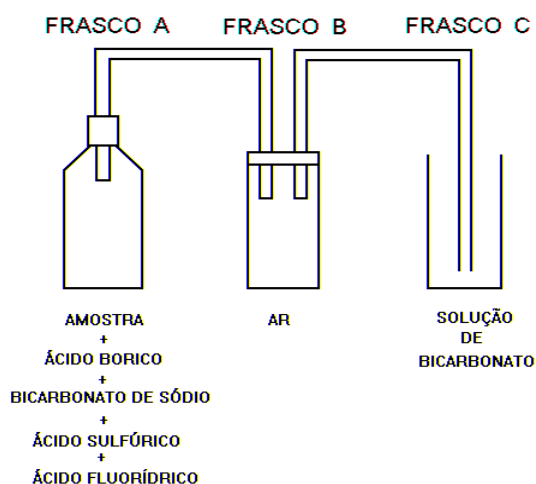


FIGURA 28 - Esquema da montagem, utilizada para a dissolução das amostras de ilmenitas em ambiente de atmosfera de CO_2 .

3.8.2. Determinação de Fe^{3+}

Foram colocados, exatamente cerca de 50 mg de amostra para reagir com 5 mL de solução de H_2SO_4 conc., 10 mL de solução de HF e 5 g de H_3BO_3 , dentro de um cadinho de teflon de 100 mL. A mistura foi então deixada até quase seca em um banho de areia. Ao resíduo obtido foram adicionados 10 mL de solução de HCl conc. Essa mistura foi filtrada e o filtrado foi recolhido em

“erlenmeyer” de 250 mL. Na solução resultante, foi dosado o ferro total, segundo o método descrito por OHLWEILER (1974).

3.8.3. Determinação de Ti^{4+}

Foram colocados, exatamente, cerca de 20 mg de amostra para reagir com 5 mL de solução de $HClO_4$ conc., 10 mL de solução de HF conc. e 3 g de H_3BO_3 , em um cadinho de teflon de 100 mL. Depois de a mistura ter sido levada até quase secura em um banho de areia, ao resíduo obtido foram adicionados 10 mL de solução de HCl conc. e água deionizada. A mistura foi então filtrada e o filtrado, transferido para um balão de 100 mL. O teor de TiO_2 foi determinado, por meio do método colorimétrico, segundo o procedimento de JEFFERY (1981).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a execução deste trabalho, foram obtidas amostras de ilmenitas, encontradas em lamelas das espécies magnéticas (magnetitas e, ou, maghemitas) da rocha e do solo, classificadas como lamelares (L). Foram, ainda, conseguidas espécies livres, classificadas como não-lamelares (NL), detectadas, apenas, nas frações silte dos solos.

Os concentrados magnéticos e não-magnéticos das amostras abordadas, após os ataques seletivos, foram examinados por difratometria de raios X, espectroscopia Mössbauer, medidas de magnetização espontânea e análise química.

4.1. Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos concentrados magnéticos e não-magnéticos relativos à rocha fresca e alterada de anfibolito, bem como dos solos derivados dessa rocha, após tratamentos químicos, são mostrados nas Figuras 29, 30, 31 e 32. Observa-se, essencialmente, a presença de ilmenitas em todas as amostras estudadas, exceto naquele referente a porção não-magnética da rocha

fresca, onde predomina a augita, mineral também presente, embora, aparentemente, em menor quantidade, na porção magnética da rocha (Figura 29-b). Comparando-se os difratogramas relativos à rocha fresca (Figuras 29-b e 29-c), observa-se que a ilmenita (Im) está presente, apenas, na parte referente ao concentrado magnético, o que, associado com a baixa susceptibilidade magnética da ilmenita, permite atribuir à mesma uma procedência lamelar, isto é, toda ilmenita, presente na rocha, localizaria-se em lamelas da espécie magnética, identificada por espectroscopia Mössbauer, como magnetita.

Quanto às amostras de solo, foram obtidos difratogramas das porções magnéticas das frações areia e silte e da não-magnética desta última. Este fato deveu-se a ausência de ilmenitas não-lamelares na areia, o que está em perfeita concordância com a existência de ilmenita, apenas, nas lamelas na rocha-mãe. Durante o intemperismo, haveria a desintegração da rocha, originando areia contendo apenas ilmenita lamelar (Figura 30). Com o prosseguimento do processo, haveria a destruição parcial dos grãos das espécies magnéticas da areia, gerando a ilmenita livre no silte. Nesta fração, haveria, assim, ilmenitas não-lamelares (Figura 31) e lamelares (Figura 32). Nas porções não-magnéticas da fração silte, observa-se, ainda, a presença acentuada de quartzo.

Medidas de magnetização (σ), que tiveram por objetivo verificar diferenças entre as espécies lamelares e não-lamelares, efetuadas nas amostras após os tratamentos químicos (Quadro 4), mostram que os valores de σ , encontrados para as espécies lamelares, são tão baixos quanto aqueles, obtidos para as espécies não-lamelares. Estes resultados estão de acordo com a hipótese de que a presença da ilmenita, nos concentrados magnéticos, é devida à sua natureza lamelar.

Quadro 4 - Medidas de magnetização para as amostras de solo após tratamentos químicos

Rocha	Horizonte	Fração Granulométrica	Procedência	Magnetização ($JT^{-1}Kg^{-1}$)
Anfibolito	C	Silte	Lamelar	0,012
Anfibolito	C	Silte	Não-Lamelar	0,130
Anfibolito	C	Areia	Lamelar	0,016
Anfibolito	B	Silte	Lamelar	0,020
Anfibolito	B	Silte	Não-Lamelar	0,026
Anfibolito	B	Areia	Lamelar	0,034

A partir dos difratogramas, mostrados nas Figuras 29, 30, 31 e 32, foram determinados valores relativos ao parâmetro a_0 das ilmenitas lamelares e não-lamelares encontradas nas frações areia e silte dos horizontes B e C do perfil de solo estudado. Este parâmetro foi, ainda, determinado para a ilmenita lamelar, oriunda da rocha alterada (Quadro 5).

Os valores de a_0 obtidos, sem exceção, encontram-se entre aqueles para ilmenitas estequiométricas (0,5088 nm) e hematitas (0,5034 nm), o que sugere que o material em questão trata-se na verdade de uma solução sólida, membro da série substitucional $(1-x)Fe_2O_3(x)FeTiO_3$, cujos os extremos seriam hematita ($\alpha-Fe_2O_3$) e ilmenita ($FeTiO_3$). Devido à falta de uma curva, que relacione o parâmetro a_0 com valores de x , não foi possível, por difratometria de raios X, determinar a composição exata desta solução sólida.

Na fração silte, as espécies lamelares apresentam valores idênticos, independente do horizonte em questão. O mesmo acontece com as não-lamelares, que, sistematicamente, apresentam valores de a_0 maiores que os das lamelares correspondentes. Os valores de a_0 , obtidos na fração areia do horizonte C, são idênticos aos lamelares dos siltes, enquanto o valor deste parâmetro para a areia do horizonte B aproxima-se, sensivelmente, dos não-lamelares dos siltes.

Aceitando-se os fatos, de que o desenvolvimento do intemperismo em um grão ocorre no sentido de fora para dentro e que o horizonte B é mais intemperizado que o C, os resultados sugerem que o intemperismo leva ao aumento do parâmetro a_0 . O desgaste das partes alteradas dos grãos de areia (intemperismo físico) promoveria a liberação desta ilmenita, que se concentraria, sob a forma não-lamelar, na fração silte. Nesta última fração, os valores menores e constantes de a_0 , para as espécies lamelares, revelam ser suas partículas núcleos preservados de areia.

Para efeitos comparativos, foram obtidas ilmenitas lamelares e não-lamelares da fração silte do horizonte B do perfil de um solo, desenvolvido de basalto. O parâmetro de rede a_0 para estas espécies foram 0,5085(2) nm e 0,5080(1) nm para as lamelares e não-lamelares, respectivamente. Estes valores, semelhantes àqueles obtidos por GOULART et al. (1994), sugerem que também, neste caso, o mineral em questão trata-se de membro substitucional da série acima citada. Estes fatos indicam ser esta espécie mineralógica a encontrada em rochas máficas e seus produtos de alteração, e não a ilmenita estequiométrica (FeTiO_3), comumente relatada.

Quadro 5 - Parâmetro de rede (a_0) das ilmenitas estudadas

Rocha	Horizonte	Fração Granulométrica	Procedência	a_0 /nm
Anfibolito	Rocha Alterada	-	Lamelar	0,5081(2)
Anfibolito	C	Silte	Lamelar	0,5076(1)
Anfibolito	C	Silte	Não-Lamelar	0,5080(1)
Anfibolito	C	Areia	Lamelar	0,5075(1)
Anfibolito	B	Silte	Lamelar	0,5075(1)
Anfibolito	B	Silte	Não-Lamelar	0,5081(1)
Anfibolito	B	Areia	Lamelar	0,5079(1)

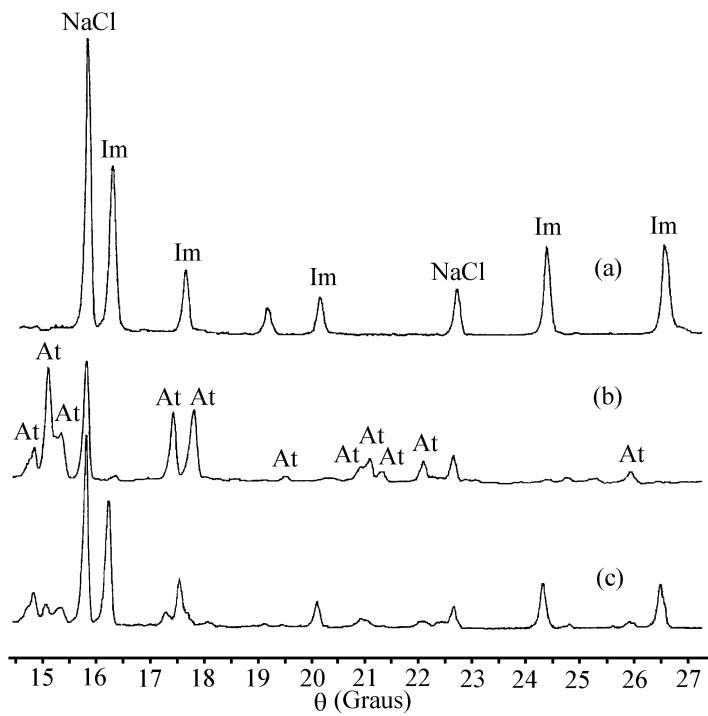


Figura 29 - Difratomogramas de raios X da fração magnética da rocha alterada (a), da fração não-magnética da rocha fresca (b) e da fração magnética da rocha fresca (c). (Im = ilmenita, At = augita e NaCl = padrão interno).

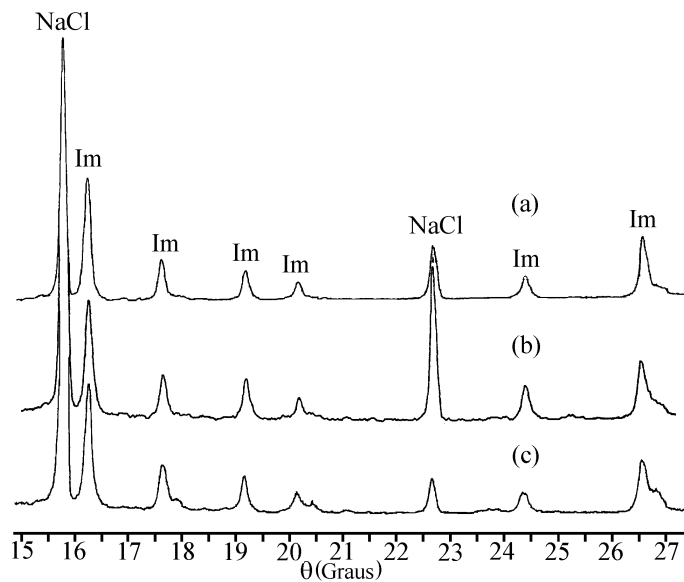


Figura 30 - Difratomogramas de raios X da fração magnética das areias dos horizontes A (a), B (b) e C (c). (Im = ilmenita e NaCl = padrão interno).

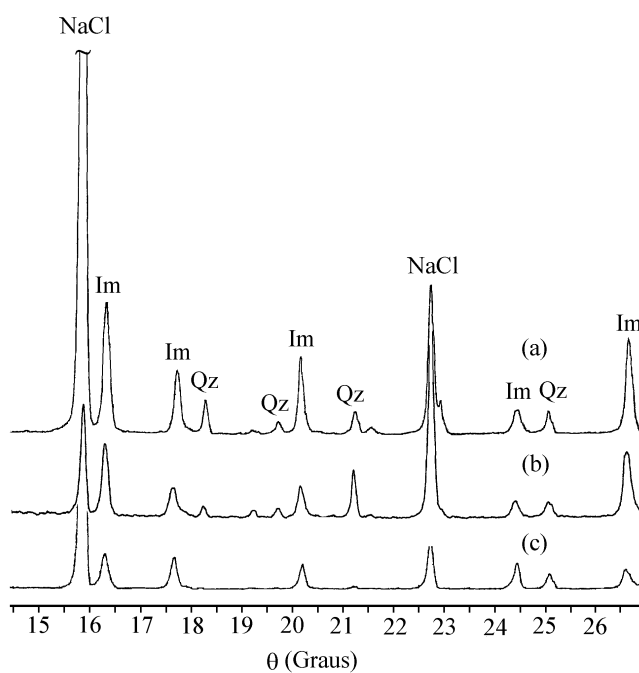


Figura 31 - Difratomogramas de raios X da fração não-magnética dos siltes dos horizontes A (a), B (b) e C (c). (Im = ilmenita, Qz = quartzo e NaCl = padrão interno).

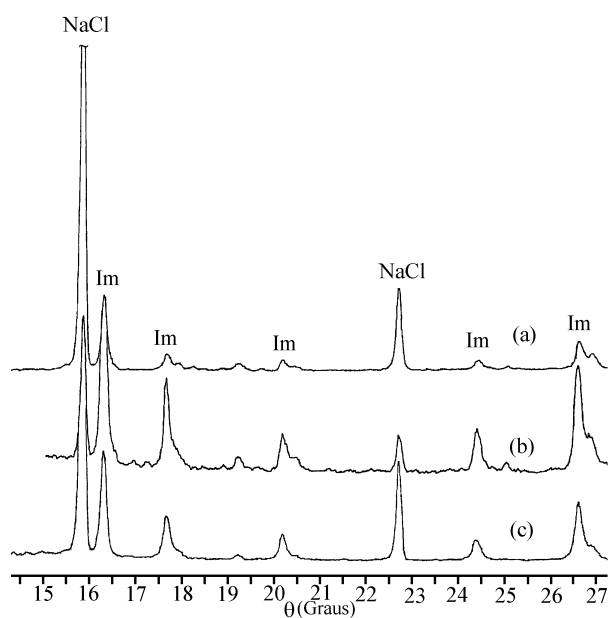


Figura 32 - Difratomogramas de raios X da fração magnética dos siltes dos horizontes A (a), B (b) e C (c). (Im = ilmenita e NaCl = padrão interno).

4.2. Espectroscopia Mössbauer

Nas rochas máficas, as ilmenitas ocorrem associadas com as espécies magnéticas, ocupando lamelas presentes nas mesmas (ALLAN et al., 1989), enquanto em seus produtos de alteração, em consequência do intemperismo, o mineral pode ocorrer também fora de lamelas, conforme foi mostrado, anteriormente, por difratometria de raios X. Assim, visando caracterizar por meio da espectroscopia Mössbauer, as ilmenitas lamelares e não-lamelares, porções dos concentrados magnéticos e não-magnéticos de rochas anfibolíticas frescas e alteradas, bem como do solo derivado, após os ataques químicos, foram analisados, por meio da espectroscopia Mössbauer. Os correspondentes espectros Mössbauer, obtidos à temperatura do ambiente, são mostrados nas Figuras 33 e 34.

Nos espectros relativos à rocha alterada (Figura 34-b) e às frações silte e areia, dos horizontes B e C, do solo estudado (Figura 33), observa-se a presença de dois dupletos, um referente a ferro ferroso (duplete de maior intensidade) e outro, a ferro férrico (duplete de menor intensidade). Os parâmetros referentes ao Fe^{2+} , apresentados no Quadro 6, são essencialmente os mesmos em todas as amostras e correspondem aos de FeTiO_3 . Quanto aos referentes ao Fe^{3+} , as espécies lamelares da fração silte de ambos os horizontes estudados e a lamelar da areia do horizonte C apresentam os maiores valores para estes parâmetros. A ilmenita lamelar da fração areia do horizonte B e as não-lamelares do silte apresentaram valores menores e comparáveis entre si. Estes parâmetros são compatíveis com os propostos por WARNER et al. (1972) para soluções sólidas sintéticas da série substitucional $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, com valores de x de 0,80 a 1,00.

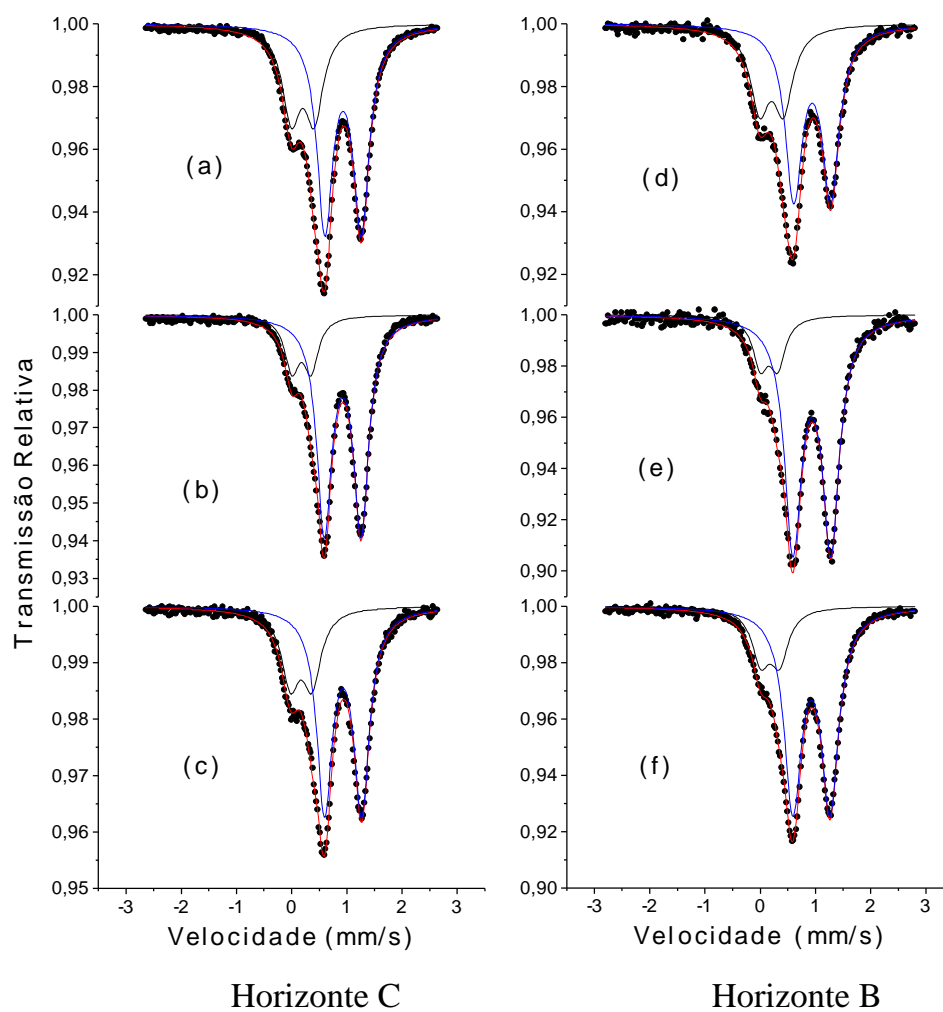


Figura 33 - Espectros Mössbauer à temperatura do ambiente para (a) a ilmenita lamelar e (b) não-lamelar do silte no horizonte C, e (c) a espécie lamelar da fração areia do horizonte C. Os espectros mostrados em (d), (e) e (f) são as correspondentes espécies presentes no horizonte B.

Uma vez que espectros Mössbauer de ilmenitas estequiométricas (fórmula ideal FeTiO_3) são constituídos por um único duplete simétrico (BRIGGS e SACCO JR., 1993), com $\delta = 1,06 \text{ mm/s}$ e $\Delta = 0,67 \text{ mm/s}$ (WARNER et al., 1972), é lícito afirmar, em face dos espectros obtidos, que as amostras, tomadas para este estudo, são na verdade membros da série isomórfica de extremos Fe_2O_3 - FeTiO_3 e composição dada pela expressão $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$.

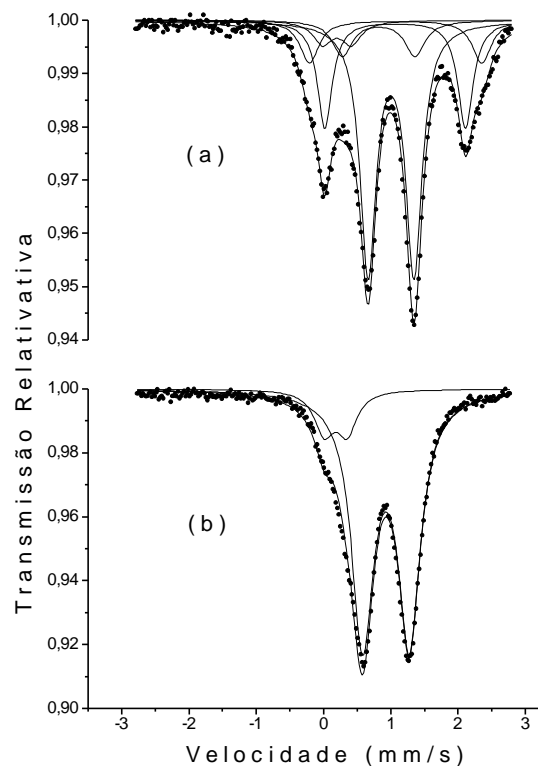


Figura 34 - Espectros Mössbauer das espécies lamelares presentes na (a) rocha fresca e (b) alterada do anfibólito.

O espectro relativo à rocha fresca (Figura 34-a), além dos dois dupletos idênticos aos anteriores, mostrou ainda a presença de outros três dupletos ($\delta_1 = 1,18 \text{ mm/s}$, $\delta_2 = 1,18 \text{ mm/s}$ e $\delta_3 = 0,93 \text{ mm/s}$; $\Delta_1 = 2,56 \text{ mm/s}$, $\Delta_2 = 2,09 \text{ mm/s}$ e $\Delta_3 = 1,08 \text{ mm/s}$) que foram atribuídos à augita, a qual resistiu aos ataques com NaOH.

Quadro 6 - Parâmetros Mössbauer e áreas espectrais relativas, obtidas à temperatura do ambiente (δ = deslocamento isomérico relativo ao α -Fe, Δ = desdobramento quadrupolar, AE = área relativa)

Rocha	Horizonte	Fração	Procedência	Duplete referente a Fe ³⁺				Duplete referente a Fe ²⁺			
				Granulométrica	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	AE(%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	AE(%)	x
Anfibolito	Rocha	-	Lamelar		0,30(1)	0,34(1)	13(1)	1,04(1)	0,69(1)	87(1)	0,93(1)
Anfibolito	C	Silte	Lamelar		0,31(1)	0,41(1)	34(1)	1,04(1)	0,66(1)	66(1)	0,80(1)
Anfibolito	C	Silte	Não-Lamelar		0,29(1)	0,35(1)	19(1)	1,03(1)	0,67(1)	81(1)	0,90(1)
Anfibolito	C	Areia	Lamelar		0,29(1)	0,39(1)	30(1)	1,04(1)	0,67(1)	70(1)	0,82(1)
Anfibolito	B	Silte	Lamelar		0,32(1)	0,43(1)	35(2)	1,06(1)	0,67(1)	65(2)	0,79(1)
Anfibolito	B	Silte	Não-Lamelar		0,27(1)	0,31(2)	16(1)	1,05(2)	0,69(2)	84(1)	0,91(1)
Anfibolito	B	Areia	Lamelar		0,28(1)	0,34(1)	21(1)	1,04(1)	0,67(1)	79(1)	0,88(1)
Basalto	B	Silte	Lamelar		0,29(1)	0,33(1)	23(1)	1,06(1)	0,70(1)	77(1)	0,87(1)
Basalto	B	Silte	Não-Lamelar		0,29(1)	0,34(1)	22(1)	1,05(1)	0,69(1)	78(2)	0,88(1)

As razões entre as áreas espectrais (AE) dos dupletos, considerando o mesmo fator f para os dois sítios, permitiram estabelecer os valores de x (Quadro 6) da equação estequiométrica $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, satisfeita a condição $2(1-x)/x = \text{AE}_{\text{Fe}^{3+}}/\text{AE}_{\text{Fe}^{2+}}$. Esses valores de x são maiores para as ilmenitas não-lamelares do silte de ambos os horizontes e para a areia lamelar do horizonte B. Conforme já salientado, ilmenitas não-lamelares foram encontradas, apenas, na fração mais fina, no presente caso, no silte. Os menores valores de x , encontrados nas espécies lamelares dos siltes, em ambos os horizontes, e na areia do horizonte C, são muito próximos entre si. Os presentes resultados sugerem que o intemperismo leva à liberação de parte das ilmenitas lamelares da areia, que se tornam não-lamelares na fração silte, processo este concomitante com a perda de Fe^{3+} . Por outro lado, na fração areia do horizonte B, a ilmenita lamelar sofreu a perda de Fe^{3+} , porém as partículas não sofreram redução de tamanho, isto é, o intemperismo foi mais químico do que físico. Para as partículas, em que ocorreu redução de tamanho, resultou silte, com ilmenitas lamelares idênticas às do horizontes C e ilmenita não-lamelares, semelhante às lamelares da areia deste horizonte B.

O alto valor de x para a rocha alterada (Quadro 6) é aparentemente anômalo, uma vez que revelaria um grau maior de alteração, neste material, do que no solo dele derivado. Contudo, a rocha estudada trata de um anfibolito, rocha maciça, de baixo grau metamórfico, intrudido em gnaiss, rocha metamórfica com grande xistosidade, que favorece a ação do intemperismo, resultando em matacões ($\phi > 200$ mm) de anfibolito, conforme os observados no perfil de solo estudado. A parte externa destes matacões, aqui chamada de rocha alterada, pode, assim, apresentar grau de alteração maior que o do solo, o que justificaria o alto valor de x encontrado. Na rocha fresca, também foi observada a ocorrência da solução sólida já referida (Figura 34-a). Contudo, em consequência da augita residual, não foi possível a obtenção de um ajuste confiável para o espectro, principalmente, para o menor duplete, aquele referente ao Fe^{3+} . Assim,

são omitidas as relações entre áreas e conseqüentemente o valor de x para a solução sólida.

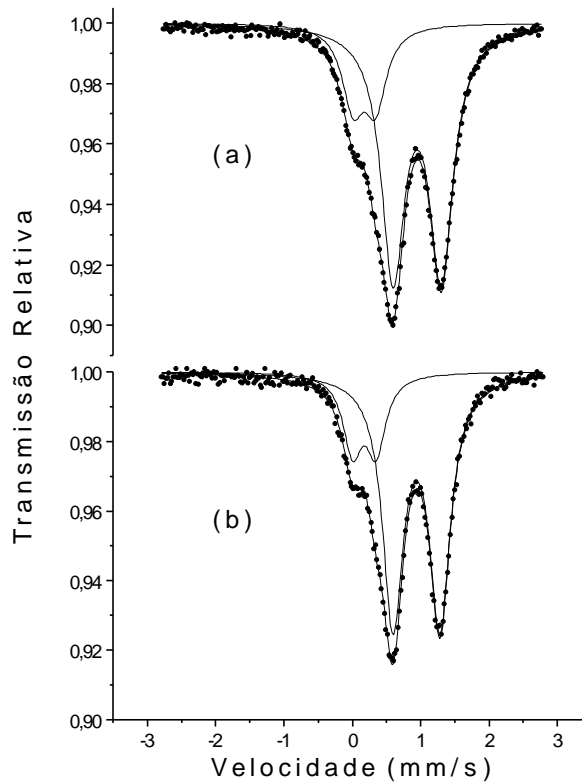


Figura 35 - Espectros Mössbauer das espécies (a) lamelares e (b) não-lamelares presentes no silte do horizonte B do solo derivado de basalto.

Na espectroscopia Mössbauer, a exemplo da estratégia utilizada na difratometria de raios X, foram utilizadas amostras da fração silte do horizonte B de um perfil de solo, desenvolvido de basalto, para efeitos comparativos com amostras de anfibólitos. As ilmenitas lamelares (Figura 35-a) e não-lamelares (Figura 35-b) desta litologia foram também caracterizadas como soluções sólidas com composição, dada por $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, com valores de x iguais a 0,87(1) e 0,88(1) para as espécies lamelares e não-lamelares, respectivamente. Estes valores, comparáveis e iguais entre si com os correspondentes do solo derivado de anfibólito, estão de acordo com a classificação dos mesmos, pois

enquanto o solo derivado de basalto foi classificado como Latossolo (sistema altamente intemperizado), aquele derivado de anfibolito trata-se de uma Terra Roxa Estruturada, ou um Podzólico (sistema menos alterado que o primeiro). Este maior grau de intemperismo levou à igualdade, em alteração, das ilmenitas lamelares e não-lamelares do solo basáltico.

Os espectros Mössbauer a 85 K das ilmenitas lamelares, das frações silte do horizonte B, dos solos derivados do anfibolito e do basalto, são mostrados na Figura 36. Observa-se no espectro relativo ao solo basáltico (Figura 36-b) a presença de um incipiente sexteto, que não ocorre naquele derivado de anfibolito (Figura 36-a). Esse sexteto, nessas condições, foi também observado por GOULART et al. (1994).

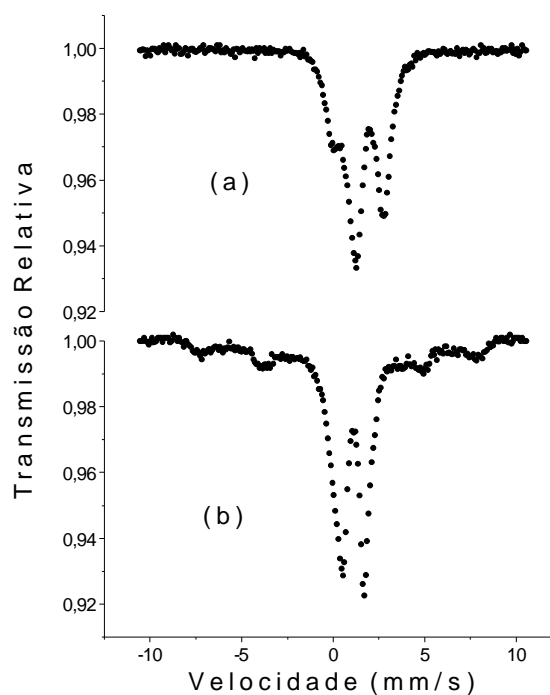


Figura 36 - Espectro Mössbauer a 85 K para as espécies lamelares do silte do horizonte B dos solos desenvolvidos de (a) anfibolito e (b) basalto.

4.3. Análise química

As ilmenitas lamelares e não-lamelares das amostras estudadas foram analisadas quanto à concentração de FeO, Fe₂O₃ e TiO₂ e os resultados obtidos são mostrados no Quadro 7. Expressando-se os resultados das análises em mol.100g⁻¹, verifica-se que o número de moles de FeO é, em geral, maior que do TiO₂. Numa ilmenita estequiométrica, o número de mols de FeO é sempre igual ao de TiO₂. A expectativa de erro em uma análise de Fe²⁺ seria devida à oxidação do mesmo, durante o procedimento, o que acarretaria decréscimo no número de mols do FeO. Assim, tomaram-se como melhores valores aqueles do FeO, os quais relacionados com os de Fe₂O₃ e obedecida a relação (x)/(1-x), permitiram a determinação dos valores de x na expressão (1-x)Fe₂O₃(x)FeTiO₃ (Quadro 7).

Quadro 7 - Teores de FeO, Fe₂O₃ e TiO₂ para as amostras provenientes do solo derivado de anfíbolito

Horizonte	Fração	Procedência	FeO (g/100 g)	FeO (mol/100 g)	Fe ₂ O ₃ (g/100 g)	Fe ₂ O ₃ (mol/100 g)	TiO ₂ (g/100 g)	TiO ₂ (mol/100 g)	x
	Granul.								
Rocha	-	Lamelar	31(1)	0,43(1)	12(1)	0,075(6)	25,3(7)	0,318(9)	0,85(1)
C	Silte	Lamelar	26,08(4)	0,363(1)	18(1)	0,113(6)	30(1)	0,37(1)	0,76(1)
C	Silte	Não-Lamelar	29,3(1)	0,408(1)	14,6(8)	0,091(5)	22,1(2)	0,277(2)	0,82(1)
C	Areia	Lamelar	24,9(3)	0,347(4)	18,4(7)	0,115(4)	nd ^a	nd ^a	0,76(1)
B	Silte	Lamelar	25,2(2)	0,351(3)	18(1)	0,113(6)	25,6(9)	0,32(1)	0,76(1)
B	Silte	Não-Lamelar	26,1(6)	0,363(8)	13(1)	0,081(6)	23,04(6)	0,288(1)	0,82(2)
B	Areia	Lamelar	29,6(4)	0,412(6)	15,9(6)	0,099(4)	29(1)	0,36(1)	0,81(1)

^a Não-disponível

4.4. Compatibilização dos resultados

Parâmetros de rede a_0 e valores de x para a solução sólida $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, compilados dos Quadros 5, 6 e 7, são reapresentados no Quadro 8. Observa-se que os valores de x , obtidos por meio da espectroscopia Mössbauer (x_1), são, em média, 11% maiores do que os obtidos por análises químicas (x_2). Estes resultados são coerentes com os relatados por ARAMU et al. (1989), que atribuíram esta diferença a imprecisões nas determinações analíticas de Fe^{2+} . Contudo, os resultados, aqui apresentados, indicam ser estas diferenças devidas aos resultados Mössbauer, provavelmente, por se atribuir o mesmo fator f para os dois sítios da solução sólida.

A exemplo dos valores de x_1 , também os x_2 mostram, sistematicamente, que com o desenvolvimento do intemperismo ocorre a perda de Fe^{3+} , por parte do mineral. Observa-se, ainda, que esta perda de Fe^{3+} é acompanhada pelo acréscimo nos valores de a_0 (Figuras 37, 38 e 39), o que está de acordo com fato de o raio iônico do íon Fe^{2+} spin alto (0,86 Å) ser maior que o do Fe^{3+} spin alto (0,73 Å).

Quadro 8 - Parâmetro de rede a_0 e valores de x para a solução sólida $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$, proveniente do solo derivado de anfíbolo

Horizonte	Fração Granulométrica	Procedência	a_0 (nm)	x_1^a	x_2^a
Rocha	-	Lamelar	0,5081(2)	0,93(1)	0,85(1)
C	silte	Lamelar	0,5076(1)	0,80(1)	0,76(1)
C	silte	Não-Lamelar	0,5080(1)	0,89(1)	0,82(1)
C	areia	Lamelar	0,5075(1)	0,82(1)	0,76(1)
B	silte	Lamelar	0,5075(1)	0,79(1)	0,76(1)
B	silte	Não-Lamelar	0,5081(1)	0,91(1)	0,82(2)
B	areia	Lamelar	0,5079(1)	0,88(1)	0,81(1)

^a x_1 Foi calculado a partir da espectroscopia Mössbauer e x_2 , a partir de análise química.

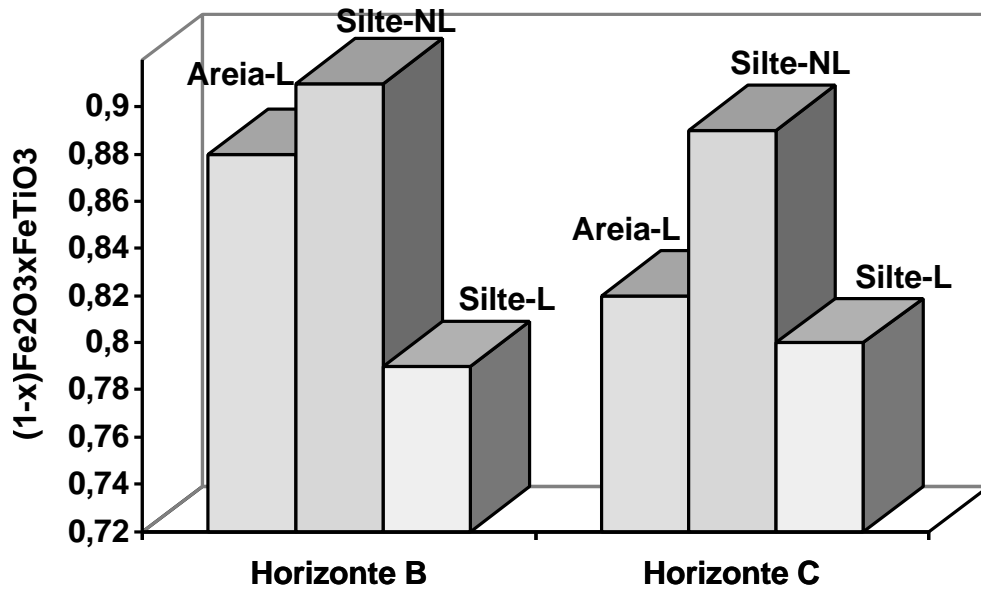


Figura 37 - Diagrama mostrando a composição das soluções sólidas estudadas dada pela espectroscopia Mössbauer (L = lamelar, NL = não-lamelar).

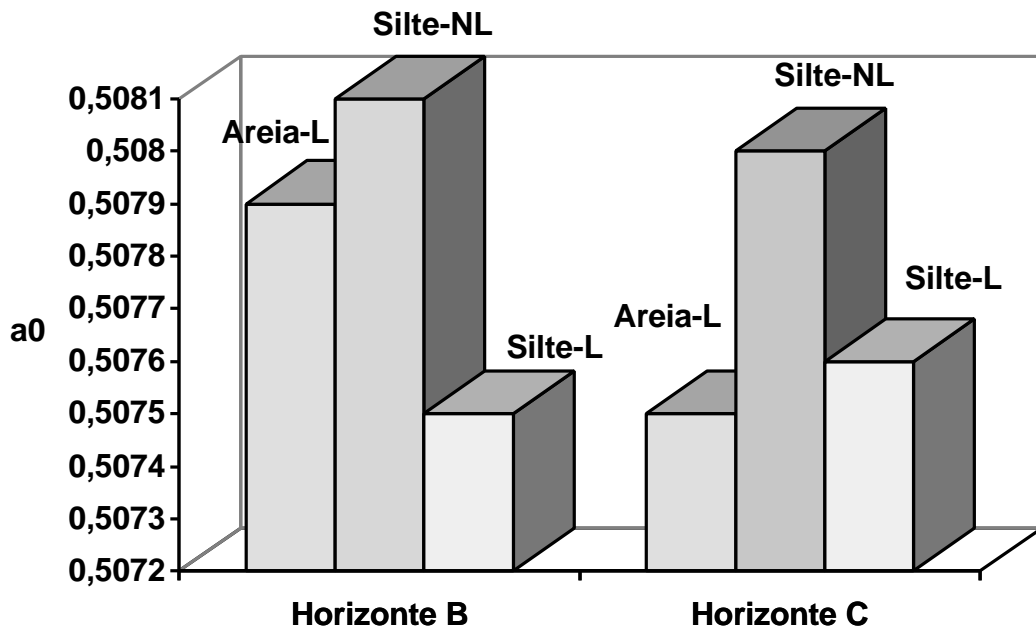


Figura 38 - Diagrama mostrando o parâmetro de rede a_0 para as soluções sólidas estudadas (L = lamelar, NL = não-lamelar).

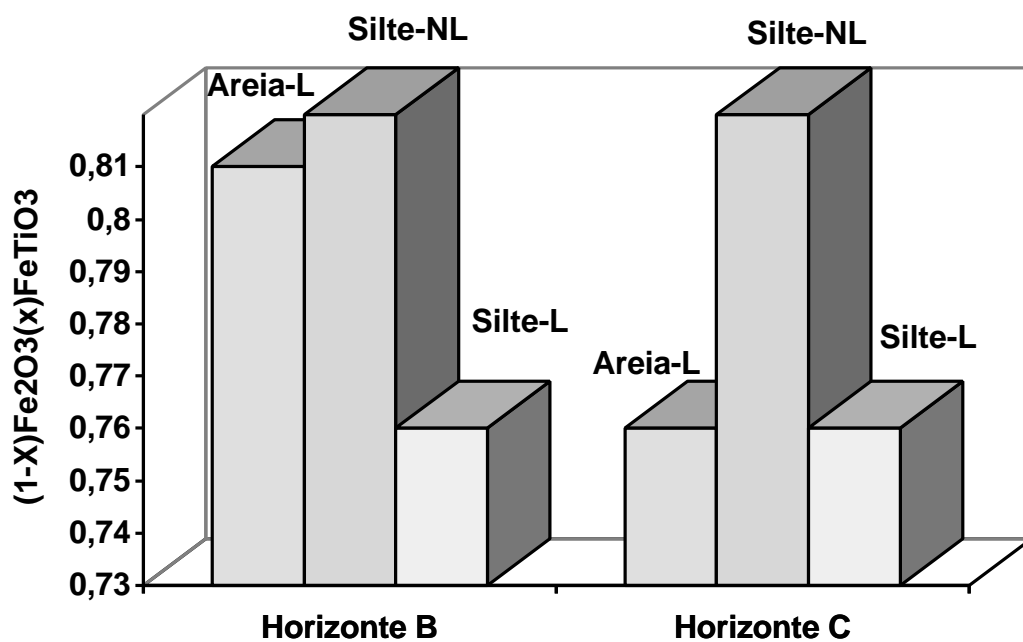


Figura 39 - Diagrama mostrando a composição das soluções sólidas estudadas dada pela análise química (L = lamelar, NL = não-lamelar).

5. RESUMO E CONCLUSÕES

Em anfibolito e solo dele derivado, a exemplo de outras rochas máficas, como o basalto e em seus produtos de alteração, a espécie mineralógica, normalmente, relatada como ilmenita, de composição FeTiO_3 , é na verdade membro da série substitucional $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3(x)\text{FeTiO}_3$. Este mineral ocorre em lamelas das espécies magnéticas, presentes nas rochas fresca e alterada, bem como nas frações areia e silte das amostras de solo. O mineral, que é encontrado livre, apenas, no silte, é o que ocupou, anteriormente, lamelas das espécies magnéticas da fração areia. Em consequência do intemperismo, estas ilmenitas são liberadas e passam a ocupar a fração granulométrica menor que a original.

As espécies lamelares da areia e do silte, no horizonte C, e a do silte de B apresentam valores de a_0 e de x menores que aqueles das espécies não-lamelares do silte, em ambos os horizontes, e a lamelar da areia do horizonte B. A composição da solução sólida vem sofrendo alterações no decorrer do intemperismo. Uma vez livres, as espécies estariam desprotegidas e mais sujeitas aos processos intempéricos, o mesmo ocorrendo com a espécie, presente em lamelas na fração areia do horizonte B, reconhecidamente mais alterado que o C.

A concordância entre os dados, obtidos a partir da difratometria de raios X, da espectroscopia Mössbauer e das análises químicas, permite afirmar que, com o transcorrer do intemperismo, a solução sólida perde Fe^{3+} , por mecanismos desconhecidos, tendendo, assim, sua composição para a da ilmenita estequiométrica, FeTiO_3 .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAN, J.E.M., COEY, J.M.D., SANDERS, I.S., et al. An occurrence of a fully-oxidized natural titanomaghemite in basalt. **Mineralogical Magazine**, v.53, p.299-304, 1989.
- ARAMU, F., MAXIA, V., DELUMAS, A. Mössbauer spectroscopy of talc minerals. **Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D**, v.110, n.6, p.891-896, 1989.
- BAYER, G., FELSCHE, J., SCHULZ, H., et al. X-ray study and Mössbauer spectroscopy on lunar ilmenites. **Earth Planet Sci. Lett.**, v.16, n.2, p.273-274, 1972.
- BERRY, F. Mössbauer spectroscopy. 25 year after the discovery. **J. Phys. Bull.**, v.34, p.517-519, 1983.
- BIGHAM, J.M. **Iron mineralogy of red-yellow trued ultisols and oxisols as determined by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry and supplemented laboratory techniques.** Raleigh 165p. Tese (Doutorado) - North Carolina State University, 1977.
- BOZORTH, R.M., WALSH, D.E., WILLIAMS, A.J. Magnetization of ilmenite-hematite system at low temperatures. **Physical Review**, v.108, p.157-158, 1957.
- BANCROFT, G. M. **Mössbauer spectroscopy: an introduction for inorganic chemists and geochemists.** London: McGraw Hill, 1973. 370p.

- BRIGGS, R.A., SACCO JR., A. The oxidation of ilmenite and its relationship to the ferrous oxide-ferric oxide-titania phase diagram at 1073 to 1140 K. **Metall. Trans. A.**, v.24A, n.6, p.1257-1264, 1993.
- COEY, J.M.D. **Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals.** In: STUCKI, J.W., GOODMAN, B.A., SCHWERTMANN, U. (Eds). Iron in Soils and Minerals. Nato ASI Series, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils and Clay Minerals (Bad Windsheim, July 1-13 1985). Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1988. 893p., pp. 397-466.
- COEY, J.M.D., CUGAT, O., McCAULEY, J., et al. A portable soil magnetometer. **Revista de Física Aplicada e Instrumental**, v.7, p.25-30, 1992.
- DANA, J.D. **Manual de mineralogia.** Rio de Janeiro: Livro Técnico e Científico, 1976. v.1.
- DEMATTE, J.L.I., MARCONI, A. A drenagem na mineralogia de solos desenvolvidos de diabásio em Piracicaba (S.P.). **Rev. Bras. da Ciên. do Solo**, v.15, p.1-8, 1991.
- EISBERG, R., RESNICK, R. **Física quântica: átomos, sólidos, núcleos e partículas.** 4.ed., Rio de Janeiro: Campus, 1986. 928p.
- ERNST, W.G. **Minerais e rochas.** São Paulo: Edgard Blücher, 1975. 163p.
- FERREIRA, S.A.D. **Relação entre magnetismo e teores de elementos traços em solos de duas regiões de Minas Gerais.** Viçosa. 94p. Tese (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, 1991.
- GIBB, T.C., GREENWOOD, N.N., TWIST, W. The Mössbauer spectra of natural ilmenites. **Journal Inorganic Nuclear Chemical**, v.31, p.947-954, 1969.
- GOL'DANSKII, V. I. **The Mössbauer effect and it's applications in chemistry.** New York: Consultants Bureau, 1964. 320p.
- GOMES, C. de B. Nota sobre minerais opacos dos anfibolitos do Jaraguá, SP. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.45, n.1, p.103-107, 1973.
- GONSER, U. **Mössbauer spectroscopy.** In: TOPIC IN APPLIED PHYSICS. New York: Springer-Verlag, 1975. v.5.

- GOULART, A.T., DE JESUS FILHO, M.F., FABRIS, J.D., et al. Characterization of a soil ilmenite developed from basalt. **Hyperfine Interaction**, v.91, p.771-775, 1994.
- GRANT, R.W., HOUSLEY, R.M., GELLER, S. Hyperfine interactions of Fe^{2+} in ilmenites. **Physical Review - B**, v.5, n.5, p.1700-1703, 1972.
- HERZENBERG, C.L., RILEY, D.L. Mössbauer spectrometry of lunar samples. **Science**, v.167, n.3918, p.683-686, 1970.
- HOBSON Jr., M.C. **Mössbauer spectroscopy**. Richmond: Virginia Institute for Science Research, 1970. 730p.
- HUANG, W.T. **Petrologia**. Mexico, D.F.: Union Tipografica Editorial Hispanoamericana, 1968. 546p.
- ISHIKAWA, Y. An order-disorder transformation phenomenon in the FeTiO_3 - $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ solid solution series. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.13, n.8, p.828-837, 1958.
- ISHIKAWA, Y., AKIMOTO, S. Magnetic property and crystal chemistry of ilmenite (MeTiO_3) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) system II. magnetic property. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.13, n.11, p.1298-1310, 1958.
- ISHIKAWA, Y., SYONO, Y. Order-disorder transformation and reverse thermo-remanente magnetism in the FeTiO_3 - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ system. **Journal Phys. Chem. Solids**, v.24, p.517-528, 1963.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis, advanced course**. Madison: Wisconsin S. Ed., 1969. 894p.
- JEFFERY, P.G. **Chemical methods of rocks analysis**. 3.ed., London: Pergamon Press, 1981. 375p.
- KAMPF, N., SCHWERTMANN, V. The 5M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Miner.**, v.30, p.401-408, 1982.
- KLOCKMANN, F., RAMDOHR, P. **Tratado de mineralogia**. 2.ed., Barcelona: Gustavo Gili, 1961. 736p.
- KÜNDIG, W., BÖMMEL, H., CONSTABARIS, G. et al. Some properties supported small $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles determined with the Mössbauer effect. **Physical Review**, v.142, p.327-333, 1966.

- LAWSON, C.A., NORD Jr., G.L. Remanent magnetization of a paramagnetic composition in the ilmenite-hematite solid solution series. **Geophys. Rev. Lett.**, v.11, n.3, p.197-200, 1984.
- MAHAN, B.H. **Mahan: química um curso universitário**. 2.ed., São Paulo: Edgard Blücher, 1972. 658p.
- MITRA, S. **Applied Mössbauer spectroscopy - theory and practice for geochemists and archaeologists**. London: Pergamon Press, 1992. 382p.
- MUIR, A.H., HOUSLEY, R.M., GRANT, R.W., et al. Mössbauer spectroscopy of moon samples. **Science**, v.167, n.3818, p.688-690, 1970.
- MULLINS, C.E. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science - a review. **Journal Soil Science**, v.28, p.223-234, 1977.
- NORRISH, K., TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. **Journal Soil Science**, v.12, p.294-306, 1961.
- OHLWEILER, O.T. **Química analítica quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Científicos, 1974. v.2.
- OLIVEIRA, A.M., ARÊAS, A.P.F, GOULART, A.T. **Determinação de Fe²⁺ em sistemas naturais I - solos e rochas**. In: ENCONTRO REGIONAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 9, **Resumos**. Juiz de Fora: Imprensa Universitária, 1995. p.67.
- PIRES, F.R.M., GOLÇALVES, M.L. Distribuição de óxido de Fe e Ti ("Carranquita") no sul de Minas Gerais e seu possível controle metamórfico. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v.59, n.1-2, p.17-23, 1987.
- REITZ, J.R., MILFORD, F.J., GHRISTY, R.W. **Fundamentos da teoria eletromagnética**. 3.ed., Rio de Janeiro: Campos, 1988. 516p.
- RESENDE, M., ALLAN, J., COEY, J.M.D. The magnetic soils of Brazil. **Earth and Planetary Science Letter**, v.78, p.311-332, 1986.
- RUBY, S.L., SHIRANE, G. Magnetic anomaly in FeTiO₃- α -Fe₂O₃ system by Mössbauer effect. **Physical Review**, v.123, n.4, p.1239-1240, 1961.
- SCHULZE, D.G. **Separation and concentration of iron - containing phases**. in: STUCKI, J.W., GOODMAN, B.A. e SCHWERTMANN, U. (Eds). Iron in Soils and Minerals. Nato ASI Series, Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Iron in Soils an Clay Minerals (Bad Windshein, July 1-13 1985). Reidel Publishing Co., Dordrecht, 1988. 893p.

- SENFLE, F.E., THORPE, A.N., BRIGGS, C., et al. Néel transition and magnetic properties of terrestrial, synthetic and lunar ilmenites. **Earth Planet. Sci. Lett.**, v.26, n.3, p.377-386, 1975.
- SHIRANE, G., PICKART, S.J., NATHANS, R. et al. Neutrons-diffraction study of antiferromagnetic FeTiO_3 and its solid solutions with $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. **Journal Phys. Chem. Solids**, v.10, p.35-43, 1959.
- SHIRANE, G., COX, D. E., TAKEI, W.J., et al. A study of the magnetic properties of the FeTiO_3 - $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ system by neutron diffraction and the Mössbauer effect. **Journal of the Physical Society of Japan**, v.17, n.10, p.1598-1611, 1962.
- SINGHVI, A. K., GUPTA, D.K., GOKHALE, K.V.G.K., et al. Mössbauer spectra of ilmenites from primary and secondary sources. **Phys. Status Solidi A**, v.23, n.1, p.321-324, 1974.
- TAYLOR, R.W. Phase equilibria in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ at 1300°C . **The American Mineralogist**, v.49, p.1016-1030, 1964.
- THORPE, A.N., MINKIN, J.A., SENFLE, F.E., et al. Cell dimensions and antiferromagnetism of lunar and terrestrial ilmenites single crystals. **J. Phys. Chem. Solids**, v.38, n.2, p.115-123, 1977.
- VETTORI, L. **Métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro: EPFS, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletín técnico, 7)
- WAKATSUKI, I. Geochemical study of redistribution of elements in soil - I. evolution of major elements among the particle size fractions and soil extracts. **Geochemica e Cosmochimica Acta**, v.41, p.899-902, 1977.
- WARNER, B.N., TERRY, C., MOREL, J.A., et al. Mössbauer spectrum of ilmenites (FeTiO_3) below the Néel temperatures. **Journal Geomagn. Geoelec**, v.23, n.3-4, p.399-400, 1971.
- WARNER, B.N., SHIVE, P.N., ALLEN, J.L, et al. A study of the hematite-ilmenite series by the Mössbauer effect. **Journal Geomag. Geoelectr**, v.21, p.353-367, 1972.
- WILLIAMS, H., TURNER. F.J., GILBERT, C.M. **Petrografía**: introducción al estudio de las rocas en secciones delgadas. Mexico, D.F.: Continental, 1968. 430p.