



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbc.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Brasil

Dias da Silva, Fernando; Costa Couceiro, Paulo Rogério da; Domingos Fabris, José; Taranto Goulart, Antonio; Ker, João Carlos

MAGNESIOFERRITA E CAMINHO PEDOGENÉTICO DE TRANSFORMAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS EM DOIS PERFIS DE SOLO DERIVADOS DE TUFITO DA REGIÃO DO ALTO PARANAÍBA (MG)

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 29, núm. 5, septiembre-octubre, 2005, pp. 763-775

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180214037012>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal

Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# SEÇÃO V - GÊNESE, MORFOLOGIA E CLASSIFICAÇÃO DO SOLO

## MAGNESIOFERRITA E CAMINHO PEDOGENÉTICO DE TRANSFORMAÇÃO DE ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS EM DOIS PERFIS DE SOLO DERIVADOS DE TUFITO DA REGIÃO DO ALTO PARANAÍBA (MG)<sup>(1)</sup>

Fernando Dias da Silva<sup>(2)</sup>, Paulo Rogério da Costa Couceiro<sup>(3)</sup>, José Domingos Fabris<sup>(4)</sup>, Antonio Taranto Goulart<sup>(5)</sup> & João Carlos Ker<sup>(6)</sup>

### RESUMO

Solos magnéticos derivados de tufito da região do Alto Paranaíba (MG) têm mineralogia bastante variável, mas são relativamente ricos em óxidos de Fe isoestruturais ao espinélio, mais especificamente: (Ti, Mg)-magnetita e (Ti, Mg)-maghemita. No presente trabalho, foram estudados os concentrados magnéticos (magnetização de saturação,  $34,4 < \sigma/J \text{ T}^{-1} \text{ kg}^{-1} < 43,7$ ) da fração areia de pedomateriais de um Brunizém (Chernossolo) (amostras AP31CR; AP31B e AP31A) e de um Chernossolo Léptico (AP33CR e AP33A) derivados de tufito, coletados no município de Patos de Minas (MG). Foram identificadas, por difratometria de raios X (método do pó) e espectroscopia Mössbauer do  $^{57}\text{Fe}$ , a 298 K e a 110 K, maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e uma inédita magnesioferrita (fórmula ideal,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ), inédita em solos do Brasil, nas frações minerais desses materiais magnéticos. Observou-se, também, que as proporções ponderais e os tamanhos de partículas dos óxidos de Fe variam progressivamente ao longo dos perfis estudados. Os diâmetros médios estimados dos cristalitos de magnesioferrita variam progressivamente, em cada perfil: 27 nm (concentrado magnético da amostra AP31CR); 25 nm (AP31B); 23 nm (AP31A); 48 nm (AP33CR) e 32 nm (AP33A). A proporção de Al isomorficamente substituinte na hematita aumenta sistematicamente de 5 a 13 mol %, da base para o topo do perfil AP31, e

---

<sup>(1)</sup> Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor, apresentada no Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Recebido para publicação em maio de 2004 e aprovado em agosto de 2005.

<sup>(2)</sup> Doutorando do Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Campus Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte (MG). Professor Assistente do UNIPAM. Caixa Postal 485, CEP 38702-054 Patos de Minas (MG). E-mail: fernando.silva@unipam.edu.br

<sup>(3)</sup> Professor Adjunto do Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal do Amazonas – UFAM. CEP 69077-000 Manaus (AM). E-mail: couceiro@ufam.edu.br

<sup>(4)</sup> Professor Titular do Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, UFMG. E-mail: jdfabris@ufmg.br

<sup>(5)</sup> Professor Titular do UNIPAM. Caixa Postal 485, CEP 38702-054 Patos de Minas (MG). E-mail: tarantomg@uai.com.br

<sup>(6)</sup> Professor Adjunto do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. CEP 36570-000 Viçosa (MG). E-mail: jcker@ufv.br

tende a se manter constante, em torno de 9 mol %, no perfil AP33. Propõe-se um modelo geral de transformação envolvendo somente óxidos de Fe, em que magnetoferrita é o precursor pedogenético da maghemita, até hematita, nesses pedossistemas:  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**Termos de indexação:** magnetização, maghemita, Mössbauer.

**SUMMARY:** *MAGNESIOFERRITE AND PEDOGENETIC TRANSFORMATION PATHWAY OF MAGNETIC IRON OXIDES IN TWO SOIL PROFILES DEVELOPING ON TUFFITE OF THE ALTO PARANAÍBA REGION, STATE OF MINAS GERAIS, BRAZIL*

*Tuffite-derived magnetic soils in the Alto Paranaíba region, State of Minas Gerais, Brazil, have a variable mineralogy and are assumed to contain iron oxides that are isostructural to spinel, more specifically, (Mg,Ti)-rich magnetite and maghemite. In this study, magnetic portions (saturation magnetization,  $34.4 < \sigma/J\text{ T}^{-1}\text{ kg}^{-1} < 43.7$ ) were separated from sand fractions of pedomaterials of a Brunizem (Chernosol) (samples labeled AP31CR; AP31B and AP31A) and of a leptic Chernosol (AP33CR e AP33A) developed from tuffite were collected near the city of Patos de Minas, MG. Maghemite ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), hematite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and a reportedly identified magnetoferrite (ideal formula,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) were found to also occur in these magnetic extracts, as it could be deduced from X ray diffractometry and 298 K and 110 K  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy data. It was also observed that the relative proportions and particle sizes of the iron oxides vary progressively in each soil profile. Mean crystallite diameters are 27 nm (magnetic portion of sample AP31CR); 25 nm (AP31B); 23 nm (AP31A); 48 nm (AP33CR) and 32 nm (AP33A). The isomorphical Al contents in hematite also increase systematically from 5 to 13 mol%, from the bottom to the top of the AP31 profile and tend to be constant at about 9 mol% along the AP33 profile. An overall model was proposed including the main transformation pathway involving only iron oxides, in which magnetoferrite is the pedogenetic precursor of maghemite up to hematite in these pedosystems:  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .*

*Index terms:* magnetization, maghemite, Mössbauer.

## INTRODUÇÃO

Solos tropicais são sujeitos a intemperismo relativamente intenso e tendem a concentrar residualmente óxidos (termo que, aqui, inclui óxidos, hidróxidos e óxidos) de Fe e de Al. Os óxidos de Fe respondem pela magnetização ( $\sigma$ ) do solo, especificamente os ferrimagneticamente ordenados, como magnetita (fórmula ideal,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; magnetização de saturação,  $\sigma_s \approx 92\text{--}100\text{ J T}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ ) e maghemita ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\sigma_s \approx 60\text{--}80\text{ J T}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ ). A hematita ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\sigma_s \approx 0,3\text{ J T}^{-1}\text{ kg}^{-1}$ ) contribui relativamente pouco, em relação aos dois primeiros, enquanto a goethita ( $\alpha\text{FeOOH}$ ), a ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) e os silicatos com Fe estrutural não são magneticamente ordenados, a temperatura do ambiente (Coey, 1988).

A fração mineralógica de solos derivados de tufito da região do Alto Paranaíba (MG) tem espinélios de Fe excepcionalmente ricos em Mg e Ti, com teores de  $\text{MgO}$ , tipicamente, pouco menores, mas da ordem dos de  $\text{TiO}_2$ , entre 8 e 10 dag  $\text{kg}^{-1}$  (Fabris et al., 1994; 1995). Grãos magnéticos desse tufito e de frações

grossas do solo derivado tendem a preservar porções variáveis de magnetita (Fabris et al., 1995; 1994; Ferreira et al., 1997; Fabris et al., 1997a, b; Mussel et al., 1999).

A região do Alto Paranaíba (MG) representa um dos mais importantes divisores de água do território brasileiro, separando as bacias de drenagem dos rios São Francisco, a leste, e Paraná, a oeste. Apresenta grande diversidade de rochas ígneas e vulcânicas, com variadas composições químicas e mineralógicas, decorrentes dos últimos eventos termotectônicos que conduziram à separação da América do Sul e da África. Geologicamente, a região fisiográfica tem um embasamento de rochas pelíticas do pré-cambriano, que são inclinadas e cobertas por sedimentos fluviolacustres afetados por material piroclástico (Schobbenhaus et al., 1984). Geomorfologicamente, apresenta-se na forma de grandes chapadões, muito expressos, localmente bastante recortados, originando vales profundos, com encostas bastante largas (sedimentos recortados pela erosão) (Ferreira et al., 1994; Rolim Neto, 2002), com domínio parcial de pedomateriais tufíticos.

Este trabalho foi dedicado à caracterização dos óxidos de Fe isoestruturais ao espinélio, separados magneticamente de amostras coletadas de dois perfis de solo do Alto Paranaíba (MG), com o propósito principal de buscar e oferecer mais subsídios à descrição mais detalhada da mineralogia desses pedomateriais sobre o litodomínio de tufito.

### MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas cinco amostras de dois perfis de solos, aqui codificados como AP31 (horizontes A, B e CR) e AP33 (horizontes A e CR), classificados, respectivamente, como Brunizém (Chernossolo) (coordenadas geográficas do sítio de amostragem, 18° 39' 32,91" S e 46° 16' 53,58" O) e Chernossolo Léptico (18° 40' 42,82" S e 46° 17' 32,11" O), de acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Embrapa, 1999), no município de Patos de Minas, região do Alto Paranaíba (MG) (Figura 1).

As amostras de solo foram manualmente desagregadas, secas ao ar e passadas em peneiras com malhas de 2 mm de abertura, obtendo-se, assim, a Terra Fina Seca ao Ar (TFSA). Da separação granulométrica da TFSA, foi, primeiramente, obtida a fração areia (diâmetro médio,  $\phi = 0,05-2$  mm), por tamisação em malha de 0,063 mm e lavagens sucessivas com água destilada. A amostra AP33CR apresentava predominantemente fragmentos de material consolidado da rocha matriz alterada, não tendo sido separada a fração areia correspondente. Os concentrados magnéticos da fração areia, obtidos por

separação com um ímã de mão, constituíram as amostras efetivamente estudadas neste trabalho; apenas para a amostra AP33CR, o material correspondente magneticamente concentrado foi separado diretamente da TFSA.

A análise química das amostras de TFSA, da fração areia e dos seus respectivos concentrados magnéticos, foi realizada em triplicata, desde a abertura química. Para a dissolução de 0,1 g (precisão analítica) da amostra em cadinho de platina, procedeu-se à fusão alcalina equimolar de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ , a 1.000 °C por 1 h, seguida de adição de HCl ( $\sim 6 \text{ mol L}^{-1}$ ) e filtração. O filtrado foi volumetricamente aferido para 250,0 mL. O teor de Fe total foi quantificado por dicromatometria (titulação com  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  a  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ ), após tratamento da solução final com  $\text{NH}_3(\text{aq})$ , para eliminar a interferência da platina (Neves et al., 1985). O teor de  $\text{SiO}_2$  foi determinado gravimetricamente, a partir da fluorização do resíduo da fusão, após filtração, em cadinho de platina, sob aquecimento em banho de areia e posterior calcinação em mufla elétrica, a 1.000 °C (Jeffery & Hutchison, 1981).

Um segundo método de abertura química foi usado, por dissolução ácida total de aproximadamente 0,1 g (precisão analítica) em béquer de teflon, adição de 15 mL de HF, 10 mL de HCl e 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrados. A mistura foi, então, aquecida até secar, seguida da adição de 5 mL de HF e 10 mL de HCl concentrados, e novamente levada à secar. O resíduo obtido foi dissolvido com 20 mL de HCl concentrado. A solução resultante foi volumetricamente aferida para 250,0 mL. A quantificação elementar de Al, Ti, Ca, Mg, Mn e Ni foi feita em



Figura 1. Mapa da localização geográfica do sítio de amostragem (perfis AP31 e AP33), tendo como referência a cidade de Patos de Minas, situada na região do Alto Paranaíba (MG).

espectrômetro de absorção atômica, marca Hitachi Z-8200, equipado com um corretor de fundo por efeito Zeeman polarizado; a de Na e K, em fotômetro de chama modelo CELM FC-180. A perda por calcinação (PPC) foi determinada gravimetricamente, pela diferença de massa, levando-se aproximadamente 3 g (precisão analítica) de amostra a 1.000 °C, por 1 h. A medida de magnetização de saturação  $\sigma$  foi realizada com um magnetômetro portátil, em campo magnético fixo de 0,3 tesla (Coey et al., 1992).

As micrografias por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em equipamento JEOL modelo JSM-840A, trabalhando a 20 kV e 60 pA. Para tal, as amostras foram depositadas em fitas condutoras de C e recoberta com delgada camada de Au. Os difratogramas de raios X foram coletados em difratômetro Siemens D5000, dotado de tubo de radiação de Cu e monocromador de grafite, a uma taxa de incremento de  $0,02^\circ 2\theta$  por 10 s, entre  $20^\circ$  e  $80^\circ 2\theta$ . Os espectros Mössbauer foram coletados a 298 K (temperatura do ambiente) e a 110 K (criostato de banho de N líquido), em montagem convencional de transmissão, com uma fonte de  $^{57}\text{Co/Rh}$ , de  $\sim 5$  mCi. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter  $\sim 10$  mg Fe/cm<sup>2</sup>. Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em

relação ao  $\alpha\text{Fe}$ , padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler. Os dados foram ajustados numericamente com funções lorentzianas pelo método dos mínimos quadrados, utilizando-se um programa de computador de ajuste NORMOS<sup>TM</sup>-90<sup>(7)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Observa-se que os teores de Fe, Ti, Al e Cr da TFSA aumentam, enquanto os de Ca, Mg e Si diminuem, da base para o topo dos perfis (Quadro 1). A concentração magnética promove aumento dos teores de Fe, em relação à areia total, por fatores que variam de aproximadamente 2,0 a aproximadamente 2,3; os de Ti permanecem aproximadamente constantes (amostras magnéticas dos materiais AP33A e AP31CR) ou caem aproximadamente à metade (AP31A e AP31B) e os de Mg aumentam progressivamente, com o aumento da profundidade de coleta no perfil, até, praticamente, o dobro, para as amostras do horizonte CR (Quadro 1).

Os valores de magnetização de saturação dos concentrados magnéticos da fração areia dos perfis variam de  $\sigma = 34,4 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  a  $43,7 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  (Quadro 2).

**Quadro 1. Composição química total das amostras de TFSA, fração areia e respectivo concentrado magnético (CMFA) dos perfis AP31 e AP33. Os números entre parênteses são incertezas do valor numérico estimadas pelo desvio-padrão de resultados de procedimentos analíticos, desde a abertura, em triplicata, e expressas sobre o último algarismo significativo da quantidade física correspondente**

Amostra		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	MgO	MnO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	PPC	Total
dag kg <sup>-1</sup>														
AP31A	TFSA	25,2(2)	17,4(5)	7,2(3)	0,11(3)	0,07(2)	3,73(2)	0,38(1)	3,50(3)	<0,01	<0,01	24,50(1)	19,0(1)	101,2
	Areia	31,4(3)	18,7(3)	3,9(3)	0,25(2)	0,04(2)	2,90(4)	0,25(2)	8,40(1)	<0,01	<0,01	30,80(2)	3,0(1)	99,9
	CMFA	73,5(2)	10,4(2)	2,2(1)	0,50(1)	0,14(3)	4,23(2)	0,57(2)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	5,8(2)	97,5
AP31B	TFSA	27,0(1)	14,9(3)	6,4(4)	0,10(2)	0,08(4)	3,53(2)	0,35(2)	5,98(5)	<0,01	<0,01	23,00(2)	20,0(2)	101,4
	Areia	32,1(3)	20,8(2)	2,7(4)	0,45(3)	0,11(3)	2,60(3)	0,28(2)	9,90(2)	<0,01	<0,01	25,30(1)	3,30(3)	97,8
	CMFA	76,7(2)	9,9(1)	2,4(1)	0,90(2)	0,26(1)	4,76(1)	0,56(3)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,50(1)	96,1
AP31CR	TFSA	23,7(1)	13,7(2)	6,0(2)	0,10(5)	0,01(1)	5,52(1)	0,37(3)	4,85(6)	<0,01	<0,01	29,86(3)	17,5(1)	101,8
	Areia	37,6(4)	18,1(1)	1,9(2)	0,53(5)	0,07(6)	2,5(3)	0,30(1)	9,20(1)	<0,01	<0,01	23,60(1)	5,3(2)	99,3
	CMFA	73,5(1)	17,1(3)	1,7(2)	0,90(1)	0,37(1)	4,79(2)	0,78(1)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,7(3)	101,0
AP33A	TFSA	23,7(3)	11,8(2)	5,6(1)	0,03(5)	0,03(3)	7,68(1)	0,33(3)	8,45(1)	<0,01	<0,01	25,37(3)	19,7(3)	102,8
	Areia	32,0(1)	13,3(1)	5,8(1)	0,11(1)	0,08(4)	4,80(1)	0,02(3)	11,40(2)	<0,01	<0,01	23,50(1)	7,0(2)	98,4
	CMFA	75,0(1)	13,5(2)	1,2(2)	0,20(1)	0,11(2)	5,39(2)	0,64(3)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,10(1)	97,3
AP33CR	TFSA	19,3(4)	10,4(1)	3,8(1)	0,02(4)	0,03(1)	10,31(3)	0,29(4)	9,27(2)	<0,01	<0,01	29,30(1)	18,5(2)	101,2
	CMFA	76,0(1)	10,9(1)	1,6(3)	0,14(2)	0,18(1)	5,44(1)	0,32(2)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,40(3)	96,0

PPC = perda por calcinação.

<sup>(7)</sup> Programa de computação escrito por R. A. Brand, Laboratorium für Argewandte Physik, Universität Duisburg, D-47048, Duisburg-Germany.

As micrografias eletrônicas da amostra AP31CR (Figura 2) revelam a ocorrência de cristais regulares com hábito octaédrico e tamanho médio, na maior dimensão, de aproximadamente 125  $\mu\text{m}$ .

Os difratogramas de raios X dos concentrados magnéticos são mostrados na figura 3. Os padrões difratométricos obtidos foram comparados com dados das fichas JCPDS (1980): números 36-0398, para a magnesioferrita; 25-1402, para a maghemita, e 13-534, para a hematita. A magnesioferrita (fórmula ideal,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ) e a maghemita têm reflexos característicos praticamente coincidentes, sobretudo para os de menores ângulos. Os reflexos de maior intensidade da amostra AP31A (Figura 4), correspondentes aos planos (311), das estruturas dos minerais isoestruturais ao espinélio, e (110), da hematita, foram numericamente decompostos por

funções lorentzianas, relativas às linhas de difração correspondentes às transições  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ , da radiação do tubo de cobre.

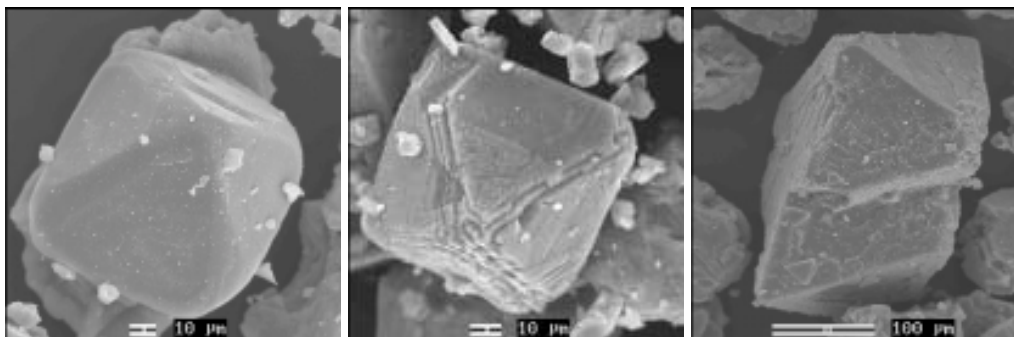
O resultado é mostrado com mais detalhes na figura 4, na seqüência crescente dos ângulos (posições dos reflexos), correspondente à magnesioferrita - maghemita - hematita. Esse procedimento permitiu identificar a magnesioferrita nessas frações magnéticas dos pedomateriais, consistentemente com a encontrada por Silva et al. (2005) na amostra de tufito do material de origem correspondente.

Os parâmetros de rede dos óxidos de Fe identificados foram determinados pelo programa de computador Unitcell (Holland & Redfern, 1997). No quadro 2, os resultados dos parâmetros de rede são comparados aos valores reportados na literatura, para os óxidos puros. O valor determinado do

**Quadro 2. Parâmetros de rede (a para estrutura cúbica do espinélio, a e c para estrutura trigonal-hexagonal da hematita) e volumes (célula unitária) determinados pelo programa UnitCell (Holland & Redfern, 1997), e  $\text{Al}_s$  (em mol %) estimada para a maghemita e hematita, pelas equações empíricas de Schwertmann & Fechter (1984) e Kämpf & Schwertmann (1998), respectivamente e, medidas de magnetização de saturação ( $\sigma_s$ ) das amostras dos concentrados magnéticos**

Amostra	Magnesioferrita		Maghemita			Hematita			$\text{Al}_s^{(2)}/\text{mol}\%$	Magnetização de saturação $\sigma_s/\text{JT}^{-1} \text{ kg}^{-1}$
	a/nm	$V_c/\text{nm}^3$	a/nm	$V_c/\text{nm}^3$	$\text{Al}_s^{(1)}/\text{mol}\%$	a/nm	c/nm	$V_c/\text{nm}^3$		
Literatura	0,8360 <sup>(3)</sup>	0,5843 <sup>(3)</sup>	0,8345 <sup>(4)</sup>	0,5811 <sup>(4)</sup>	nc <sup>(5)</sup>	0,5038 <sup>(6)</sup>	1,3772 <sup>(6)</sup>	0,30272 <sup>(6)</sup>	16 <sup>(7)</sup>	--
AP31A	0,8371(9)	0,587(2)	0,8338(9)	0,580(2)	2	0,5016(5)	1,3673(32)	0,2979(8)	13	39,6
AP31B	0,8375(16)	0,587(3)	0,8341(16)	0,580(3)	1	0,5028(8)	1,3794(47)	0,3020(8)	6	34,4
AP31CR	0,8359(3)	0,584(1)	0,8325(3)	0,577(1)	8	0,5029(4)	1,3733(15)	0,3008(4)	5	43,7
AP33A	0,8358 (9)	0,584(2)	0,8325(9)	0,577(2)	8	0,5023(8)	1,36545(5)	0,2984(11)	9	49,1
AP33CR	0,8365(7)	0,585(1)	0,8332(7)	0,578(1)	5	0,5022(11)	1,3699(66)	0,2993(11)	10	42,2

<sup>(1)</sup>  $\text{Al}_s$  na maghemita estimada pela relação de Schwertmann & Fechter (1984),  $\text{Al}_s/\text{mol}\% = 3758,1 - 4504,5a/\text{nm}$ . <sup>(2)</sup>  $\text{Al}_s$  na hematita estimada pela relação de Kämpf & Schwertmann (1998),  $\text{Al}_s/\text{mol}\% = 3109 - 6171,4a/\text{nm}$ . <sup>(3)</sup> Hill et al., 1979. <sup>(4)</sup> Schwertmann & Fechter, 1984. <sup>(5)</sup> Valor máximo de  $\text{Al}_s/\text{mol}\%$  na maghemita não é conhecido (Schwertmann & Cornell, 2000). <sup>(6)</sup> Blake et al., 1966. <sup>(7)</sup> Valor máximo de  $\text{Al}_s/\text{mol}\%$  na hematita (Schwertmann & Cornell, 2000).



**Figura 2. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura de grãos da fração magnética da amostra AP31CR.**



parâmetro da rede cúbica da magnesioferrita é virtualmente próximo ao reportado na literatura, para o óxido estequiométrico (estrutura cúbica,  $a = 0,8360$  nm; cf. Hill et al., 1979). Ainda que

relativamente pequenas, as diferenças entre os valores da dimensão da célula unitária reportados para a maghemita (cúbica,  $a = 0,8345$  nm; cf. Schwertmann & Fechter, 1984) e para a hematita (trigonal-hexagonal,  $a = 0,5038$  nm e  $c = 1,3772$  nm; cf. Blake et al., 1966) estequiométricas com os obtidos para os respectivos óxidos indicam alguma substituição isomórfica de  $\text{Fe}^{3+}$  por outros cátions.

Os íons isomorficamente substituintes influenciam a dimensão da célula unitária, segundo a lei de Vegard, uma regra empírica aproximada que estabelece uma relação linear, à temperatura constante, entre o parâmetro da rede cristalina de uma solução sólida e a concentração dos elementos constituintes (Denton & Ashcroft, 1991).

Em coordenação octaédrica,  $\text{Fe}^{3+}$  tem raio iônico ( $r = 65$  pm; segundo Kaye & Laby, 1975), maior do que o do  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r = 60$  pm) e o do  $\text{Al}^{3+}$  ( $r = 53$  pm). Dessas dimensões, a substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  deve reduzir mais significativamente a dimensão da célula unitária da maghemita do que a substituição por  $\text{Ti}^{4+}$ .

Para analisar somente a influência da substituição isomórfica do  $\text{Al}^{3+}$  ( $\text{Al}_s$ ), desprezada a contribuição do  $\text{Ti}^{4+}$ , no parâmetro  $a$  da célula unitária cúbica da maghemita, foi convenientemente aplicada a expressão proposta por Schwertmann & Fechter (1984):

$$\text{Al}_s/\text{mol \%} = 3.758,1 - 4.504,5 a/\text{nm} \quad (1)$$

A partir dos valores de  $a$  (Quadro 2) e da equação 1, foram obtidos os valores de  $\text{Al}_s$  (Quadro 2), que variam não sistematicamente com

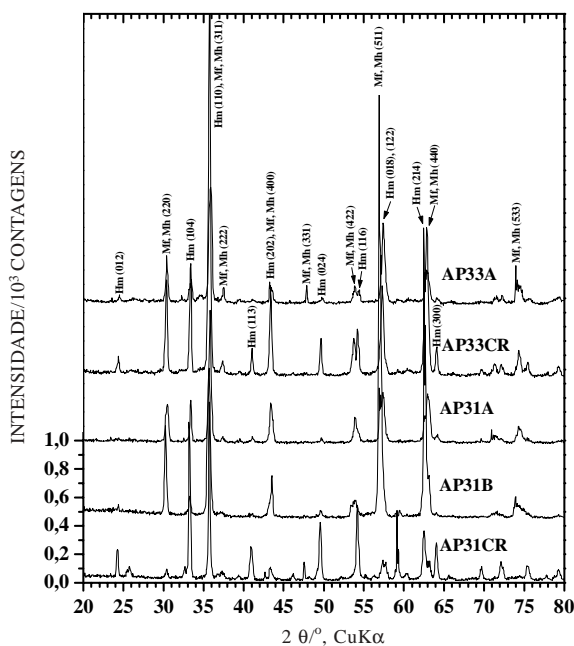


Figura 3. Difrátogramas de Raios X (método do pó) das amostras dos concentrados magnéticos das frações areia. Mf = magnesioferrita, Mh = maghemita e Hm = hematita.

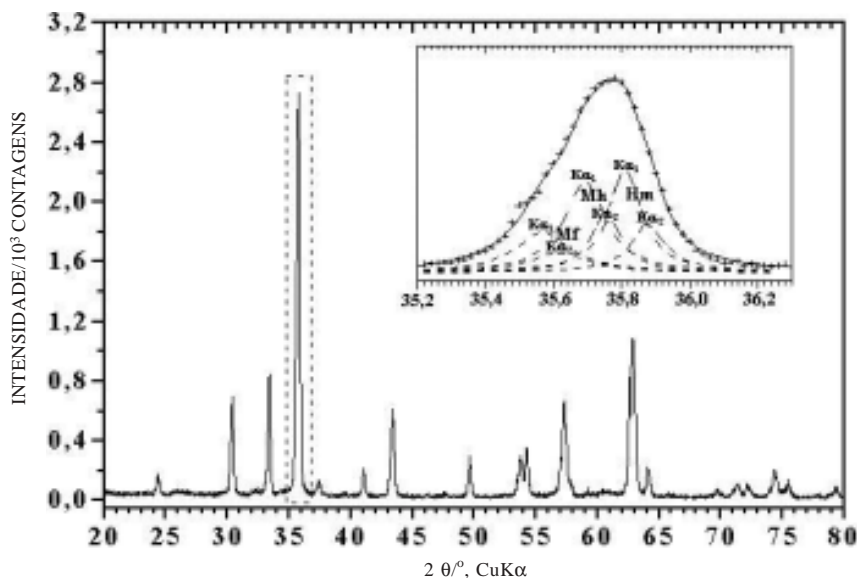


Figura 4. Difrátograma de raios X da fração magnética da amostra AP33CR. Detalhe da deconvolução da região assinalada (destaque, na figura) no difratograma, nos componentes relativos às reflexões (311), para a magnesioferrita e maghemita, e (110) para a hematita.

a profundidade do perfil. No entanto, é possível que outros cátions, além do  $\text{Al}^{3+}$ , ainda influenciem significativamente os valores de  $a$ . A composição química (Quadro 1) mostra proporções de  $\text{TiO}_2$  maiores do que  $10 \text{ dag kg}^{-1}$  e de  $\text{MgO}$  entre 4,5 a  $5,5 \text{ dag kg}^{-1}$ , nos concentrados magnéticos. Ainda que parte do  $\text{Mg}^{2+}$  deva ser alocada na magnesioferrita, o  $\text{Mg}^{2+}$  restante e todo  $\text{Ti}^{4+}$  são atribuíveis à estrutura cristalina da maghemita.

Em todas as amostras, a hematita apresenta acentuada diminuição dos parâmetros estruturais  $a$  e  $c$ , em relação aos valores para o mineral puro. Para estimar a proporção de  $\text{Al}^{3+}$  na hematita, foi adotada a expressão proposta por Kämpf & Schwertmann (1998), com os dados da dimensão  $a$ , da célula trigonal-hexagonal:

$$\text{Al}_s/\text{mol \%} = 3.109 - 6.171,4 \, a/\text{nm} \quad (2)$$

As amostras do perfil AP31 mostram proporções decrescentes de  $\text{Al}_s$ , no sentido do topo (amostra AP31A,  $\text{Al}_s = 13 \text{ mol \%}$ ; quadro 2) para a base do perfil (amostra AP31CR,  $\text{Al}_s = 5 \text{ mol \%}$ ), enquanto as do perfil AP33 mostram índices de  $\text{Al}_s$  praticamente constantes, em torno de 9 a 10 mol %.

Os espectros Mössbauer ajustados de todas as amostras dos concentrados magnéticos obtidos a 298 K (Figura 5) e os parâmetros hiperfinos correspondentes aos subspectros, dupletos e sextetos (Quadro 3), são atribuíveis a  $\text{Fe}^{3+}$  spin alto. A falta de evidência espectral de  $\text{Fe}^{2+}$  ou de Fe de valência mista ( $\text{Fe}^{3+/2+}$ ) excluiu a ocorrência de magnetita. Em todas as amostras, mas mais intensamente na AP33A (área espectral relativa, AR = 23 %; para as demais AR = 2–5 %; quadro 3), os dupletos centrais são caracteristicamente ( $0,37 < \delta(\alpha\text{Fe})/\text{mm s}^{-1} < 0,44$  e  $0,62 < \Delta/\text{mm s}^{-1} < 0,72$ ) de  $\text{Fe}^{3+}$ , na estrutura de minerais paramagnéticos, ou de óxidos de Fe, no estado superparamagnético, de pequeno tamanho de partículas.

Os sextetos são bastante complexos, com padrão espectral de linhas largas e assimétricas. A análise numérica de ajuste dos modelos teóricos foi conduzida, simultaneamente, com subspectros definidos por linhas de ressonância lorentzianas e por distribuição de campo hiperfino. Os resultados das estimativas dos parâmetros hiperfinos são apresentados no quadro 3. Individualmente, os parâmetros correspondentes estão comparáveis aos

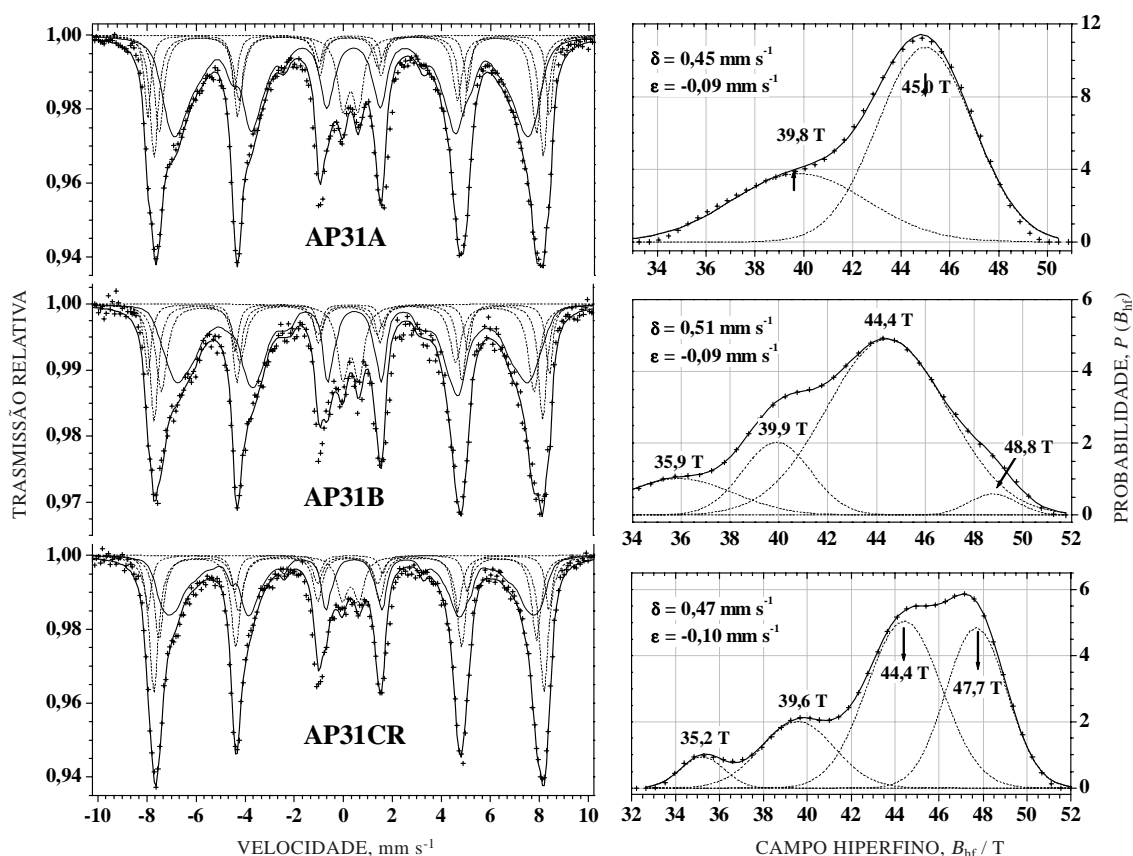


Figura 5. Espectros Mössbauer obtidos à temperatura do ambiente (~298 K) para as amostras de concentrados magnéticos das frações areia do perfil AP31.



**Quadro 3. Parâmetros Mössbauer dos espectros das amostras dos concentrados magnéticos, registrados a 298 K.  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ Fe;  $\epsilon$  e  $\Delta$  = deslocamento e desdobramento quadrupolar, respectivamente;  $\Gamma$  = largura de linha à meia altura;  $B_{hf}$  = campo hiperfino e AR = área relativa subspectral.  $\bar{\delta}$  e  $\bar{\epsilon}$  = valores médios de deslocamento isomérico e de desdobramento quadrupolar;  $\bar{B}_{hf}$  = valores de campos hiperfinos correspondentes a máximos do perfil de probabilidade (Figuras 5 e 6), no intervalo da distribuição de campo**

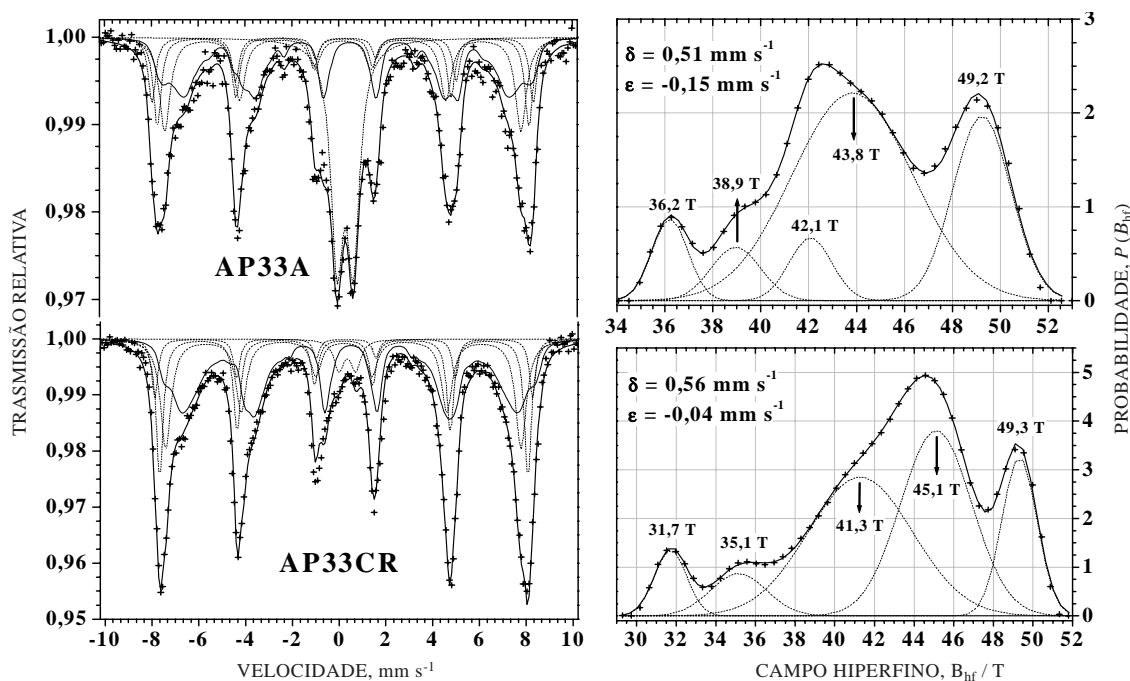
Amostra	Sítio	Parâmetros Mössbauer dos espectros					Distribuição de campo hiperfino				
		AR					AR				
		$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\varepsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$B_{\text{hf}}/\text{T}$	%	$\bar{\delta} \text{ /mm s}^{-1}$	$\bar{\varepsilon} \text{ /mm s}^{-1}$	$\bar{B}_{\text{hf}}/\text{T}$	%	
AP31A	Fe <sup>3+</sup>	0,37	0,62	0,52		7	0,45	-0,09	38,9	16	
	Mf	0,27	-0,02	0,45	47,2	16					
	Mh	0,33	-0,06	0,40	49,1	18					
	Hm	0,35	-0,10	0,31	50,7	10					
									45,0	33	
AP31B	Fe <sup>3+</sup>	0,40	0,66	0,52		7	0,51	-0,09	35,9	6	
	Mf	0,27	~0	0,44	47,1	20					
	Mh	0,32	-0,04	0,39	49,1	19					
	Hm	0,36	-0,11	0,33	50,8	9					
									39,9	7	
									44,4	31	
									48,8	1	
AP31CR	Fe <sup>3+</sup>	0,38	0,67	0,52		5	0,47	-0,10	35,2	2	
	Mf	0,27	~0	0,45	47,7	19					
	Mh	0,31	0,01	0,44	49,3	30					
	Hm	0,35	-0,10	0,33	50,7	9					
									39,6	6	
									44,4	16	
									47,7	13	
AP33A	Fe <sup>3+</sup>	0,37	0,70	0,64		25	0,50	-0,15	36,3	2	
	Mf	0,27	0,01	0,55	47,2	20					
	Mh	0,29	-0,02	0,40	49,3	14					
	Hm	0,33	-0,14	0,37	50,5	9					
									38,9	2	
									42,1	2	
									43,8	18	
									49,2	8	
AP33CR	Fe <sup>3+</sup>	0,44	0,72	0,50		3	0,56	-0,04	31,7	2	
	Mf	0,28	-0,03	0,55	47,1	25					
	Mh	0,28	~0	0,35	48,8	21					
	Hm	0,33	-0,10	0,32	50,1	8					
									35,1	3	
									41,3	17	
									45,1	14	
									49,3	6	

Fe<sup>3+</sup> = paramagnético; Mf = magnesioferrita; Mh = maghemita; Hm = hematita.

da magnesioferrita, da maghemita e da hematita (segundo dados reportados por De Grave et al., 1979; Cornell & Schwertmann, 2003; Murad & Johnston, 1987). Os subspectros de seis linhas (298 K) com campos hiperfinos ( $B_{hf}$ ) de 46,4 e 49,6 T são característicos de Fe<sup>3+</sup>, respectivamente, nos sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica da magnesioferrita (Sawatzky et al., 1969; De Grave et al., 1979).

No presente caso, os espectros Mössbauer obtidos com a amostra na temperatura do ambiente

mostram, genericamente, um subspectro relativamente bem definido, com  $B_{hf} \approx 47$  T, e outro mais largo e assimétrico, para o qual a distribuição de campo hiperfino revela um valor médio mais provável entre  $B_{hf} \approx 44$  e 45 T. Os parâmetros Mössbauer estimados dos ajustes das funções teóricas aos dados experimentais são apresentados no quadro 3. As áreas subspectrais relativas aos sítios da magnesioferrita nos extratos magnéticos correspondentes equivalem a: amostra AP31A, 49 %; AP31B, 51 %; AP31CR, 48 %; AP33A, 38 % e



**Figura 6.** Espectros Mössbauer obtidos na temperatura do ambiente ( $\sim 298$  K) para as amostras de concentrados magnéticos das frações areia do perfil AP33.

AP33CR, 39 %. Ainda que estes valores não possam ser absolutamente considerados em uma análise rigorosa, para o que seriam requeridos os valores das frações livres de recuo para cada fase mineralógica que contribui para o espectro, as áreas subespectrais relativas servem de dados comparativos e dão idéia aproximada da relação ponderal de magnesioferrita em cada amostra. Maghemita (no presente estudo, os campos hiperfinos variam de  $B_{hf} \approx 48,8$  a  $49,3$  T; as áreas subespectrais relativas de  $AR \approx 14$  a  $30$  %) e hematita ( $B_{hf} \approx 50,1$  a  $50,8$  T;  $AR \approx 8$  a  $10$  %) (Quadro 3) também ocorrem em todas as amostras. Os campos hiperfinos em torno de  $49$  T (Quadro 3), são atribuíveis à maghemita (Cornell & Schwertmann, 2003) e os maiores valores de campos hiperfinos em torno de  $50,5$  T são relativos à hematita.

As medidas Mössbauer a baixa temperatura dão informações mais detalhadas sobre as estruturas hiperfinas dos óxidos de Fe magnéticos. A análise qualitativa imediata dos espectros a  $110$  K (Figura 6 e Quadro 4) revela o ordenamento magnético da estrutura superparamagnética, pela diminuição das intensidades dos dupletos centrais e concomitante aumento das áreas dos sextetos. Esse comportamento pode indicar a coexistência de fases de óxidos de Fe com tamanhos de partículas extremamente pequenos. Murad & Johnston (1987) reportaram que a maghemita não-acicular com tamanho médio de partículas de aproximadamente  $6,5$  nm é super-paramagnética a  $298$  K, mas é magneti-

camente ordenada, com um espectro Mössbauer constituído de linhas largas e assimétricas, a  $80$  K. Verificaram também que hematitas microcristalinas preparadas por processo de livre transporte mostram um gradual desaparecimento de ordem magnética correspondente à decrescente contribuição de material superparamagnético a  $298$  K, quando os tamanhos de partículas decrescem de  $9$  a  $4$  nm.

Em todas amostras aparece um sexteto, não atribuído, com linhas excepcionalmente largas ( $\Gamma = 1,2-1,8$  mm s $^{-1}$ ), com valores de campo hiperfinos variando de  $B_{hf} = 44,7$  a  $47$  T, que pode ser resultante da mistura das fases magnesioferrita + maghemita + hematita, de pequenos tamanhos de partículas, visto que não atingiram o completo ordenamento magnético. Os valores de áreas relativas variam de um mínimo de  $14$  % (amostra AP33A) a um máximo de  $31$  % (AP31A).

A influência da relação superparamagnética pode ser mitigada pelo abaixamento da temperatura da amostra. Partículas superparamagnéticas passam a ser magneticamente ordenadas abaixo de uma temperatura característica de bloqueio ( $T_B$ ), em que o tempo de relaxação superparamagnética ( $\tau$ ) é igual ao tempo de precessão nuclear de Larmor ( $\tau_L$ ), que é da ordem de  $10^{-7}$  s, para os óxidos de Fe (Hamdeh et al., 1994). Além dos efeitos de relaxação superparamagnética, o desdobramento hiperfino magnético abaixo da temperatura de bloqueio é menor do que o de amostras de cristais grandes. As

**Quadro 4. Parâmetros Mössbauer dos espectros das amostras dos concentrados magnéticos das frações areia e rocha, registrados a 110 K.  $\delta$  = deslocamento isomérico relativo ao  $\alpha$ Fe;  $\epsilon$  = deslocamento quadrupolar;  $\Delta$  = desdobramento quadrupolar;  $\Gamma$  = largura de linha a meia altura;  $B_{hf}$  = campo hiperfino e AR = área relativa subespectral**

Amostra	Sítio	Parâmetros Mössbauer dos espectros				AR
		$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	$\Gamma/\text{mm s}^{-1}$	$B_{hf}/\text{T}$	
AP31A	Fe <sup>3+</sup>	0,39	0,48 <sup>(1)</sup>	0,33	--	2
	?	0,8	-0,5	2,60	47,0	28
	[Mf]	0,45	-0,03	0,38 <sup>(2)</sup>	51,1	15
	{Mf}	0,40	-0,07	0,38 <sup>(2)</sup>	52,6	14
	[Mh]	0,40	-0,02	0,38 <sup>(2)</sup>	48,6	10
	{Mh}	0,37	-0,09	0,34	50,8	14
	Hm	0,52	-0,12	0,30	53,7	17
AP31B	Fe <sup>3+</sup>	0,52	0,48	0,48		0,5
	?	0,87	0,38	1,82	46,4	31
	[Mf]	0,49	0,04	0,31	51,1	11 <sup>(2)</sup>
	{Mf}	0,46	-0	0,32	53,4	12 <sup>(2)</sup>
	[Mh]	0,40	-0	0,55	48,9	22
	{Mh}	0,32	-0	0,29	50,8	11
	Hm	0,54	-0,19	0,34	52,5	12
AP31CR	Fe <sup>3+</sup>	0,52	0,48	0,48		0,6
	?	0,71	0,03	1,60	44,7	16
	[Mf]	0,43	-0	0,34	51,5	19 <sup>(2)</sup>
	{Mf}	0,44	0,06	0,38	53,3	21 <sup>(2)</sup>
	[Mh]	0,42	-0	0,53	48,8	19 <sup>(2)</sup>
	{Mh}	0,38	0,02	0,33 <sup>(2)</sup>	50,4	13 <sup>(2)</sup>
	Hm	0,55	-0,20	0,33 <sup>(2)</sup>	52,4	12
AP33A	Fe <sup>3+</sup>	0,52	0,48	0,48		0,5
	?	0,81	0,14	1,2	46,3	14
	[Mf]	0,47	-0	0,32	51,7	14 <sup>(2)</sup>
	{Mf}	0,48	-0	0,33	54,0	16 <sup>(2)</sup>
	[Mh]	0,39	-0,01 <sup>(1)</sup>	0,51	50,1	18 <sup>(2)</sup>
	{Mh}	0,32	0,05 <sup>(1)</sup>	0,37	51,5	14
	Hm	0,50	0,13	0,35	52,9	22
AP33CR	Fe <sup>3+</sup>	0,53	0,70	0,40		1,1
	?	0,89	-0,12	1,40	46,4	25
	[Mf]	0,49	-0	0,48	52,4	17 <sup>(2)</sup>
	{Mf}	0,52	0,07	0,50	54,1	19 <sup>(2)</sup>
	[Mh]	0,43	0,04	0,43	49,9	13 <sup>(2)</sup>
	{Mh}	0,40	-0	0,32	51,4	9 <sup>(2)</sup>
	Hm	0,49 <sup>(1)</sup>	-0,20 <sup>(1)</sup>	0,62	53,3 <sup>(1)</sup>	14 <sup>(2)</sup>

Fe<sup>3+</sup> - superparamagnética. ? = fase não identificada, possível mistura de fases de Mf, Mh e Hm com pequeno tamanho cristalinos. [Mf] e {Mf} – sítio tetraédrico e octaédrico da magnesioferrita. [Mh] e {Mh} – sítio tetraédrico e octaédrico da maghemita. Hm – hematita.

<sup>(1)</sup> Parâmetros fixos durante o ajuste. <sup>(2)</sup> parâmetros vinculados durante o ajuste.

excitações magnéticas coletivas (pequenas flutuações da magnetização em torno de um mínimo de energia) são provavelmente as causas mais importantes para a redução dos campos hiperfinos, abaixo da temperatura de bloqueio superparamagnético (Mørup & Topsøe, 1976). Nessas condições, a razão entre o campo hiperfino medido ( $B_{hf}$ ) e o campo hiperfino de grandes partículas, na ausência de excitações magnéticas coletivas ( $B_{hf}(V = \infty, T)$ ), é diretamente proporcional ao produto da temperatura (T) pelo inverso do volume (1/V) da partícula (Mørup, 1983; Mørup et al., 1976):

$$\frac{B_{hf}(V, T)}{B_{hf}(V = \infty, T)} = 1 - \frac{kT}{2|K_e|V} \quad (3)$$

em que  $K_e$  é a constante de anisotropia,  $k = 1,381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  é a constante de Boltzmann,  $B_{hf}(V, T)$  é o campo hiperfino, neste caso, medido a 110 K. Da equação 3, o volume da partícula pode ser estimado por:

$$V = \frac{kTB_{hf}(V, T)}{2|K_e|[B_{hf}(V = \infty, T) - B_{hf}(V, T)]} \quad (4)$$

A estimativa de V pode, então, ser feita na condição de serem os valores de  $K_e$  e de  $B_{hf}(V = \infty, T)$  conhecidos.  $K_e > 0$  ou  $K_e < 0$ , dependendo se a anisotropia é uniaxial ou cúbica, respectivamente (Vandenberghe & De Grave, 1989). O valor de  $B_{hf}(V = \infty, T)$  deve ser experimentalmente obtido, para cada material

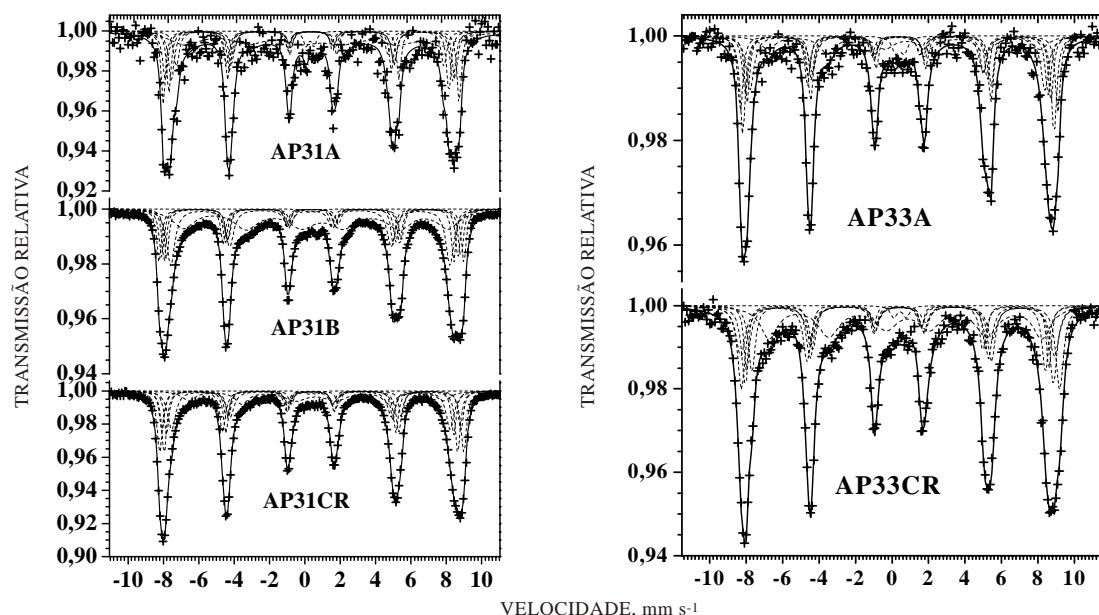


Figura 7. Espectros Mössbauer obtidos a aproximadamente 110 K (criostato de nitrogênio líquido) para as amostras de concentrados magnéticos das frações areia do perfil AP31 (esquerda) e perfil AP33 (direita).

em estudo. Há duas alternativas mais imediatas: (a) da função linear de dados correlacionados por regressão entre valores de campo hiperfino,  $B_{hf}(V, T)$ , e de temperaturas,  $T$ , extrapolados à condição limite  $\lim_{T \rightarrow 0} B_{hf}(V, T) = B_{hf}(V = \infty, T)$  e (b) de medidas Mössbauer a uma temperatura determinada ( $T$ ), da amostra do óxido com cristais suficientemente grandes, de tal sorte a eliminar as excitações magnéticas coletivas, circunstância em que  $\lim_{V \rightarrow 0} B_{hf}(V, T) = B_{hf}(V = \infty, T)$ . A partir desse dado de  $B_{hf}(V = \infty, T)$ , estima-se o volume de partículas menores, usando-se o valor de  $B_{hf}(V, T)$  dos microcristais à temperatura  $T < T_B$ .

A inspeção qualitativa das figuras Mössbauer das amostras de concentrados magnéticos estudadas neste trabalho permite considerar que, para a magnetioferrita,  $T = 110 \text{ K} < T_B$  seja suficientemente baixa para bloquear a relaxação superparamagnética e permitir a aplicação da equação 4. Resta encontrar o valor de  $B_{hf}(V = \infty, T)$ .

Do difratograma da magnetioferrita do tufo de origem dos perfis, reportado por Silva et al. (2003), pode ser deduzido o comprimento médio coerente (*Mean Coherence Length*) dos cristalitos pela equação de Scherrer (Klug & Alexander, 1974),

$$MCL_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

em que  $K = 0,9$  é a constante de forma (cúbica) do cristal,  $\lambda = 0,1540562 \text{ nm}$  é o comprimento de onda da radiação X,  $\beta$  é o alargamento à meia altura do reflexo (311) da magnetioferrita, em relação à largura experimental característica, padrão de Si, e o  $\theta$  é o ângulo de difração relativo ao reflexo considerado. Encontra-se, então,  $MCL_{311} = 67 \text{ nm}$ , para a magnetioferrita desse tufo. Considerando partícula aproximadamente esférica, o volume correspondente é  $V = 1,6 \times 10^{-22} \text{ m}^3$ . A partir de  $K_e$  (magnetioferrita) =  $-3,9 \times 10^3 \text{ Jm}^{-3}$  (segundo Hamdeh et al., 1994; Oliver et al., 1995), o segundo

termo da equação 3,  $\frac{KT}{2|K_e|V} \approx 0,001$ , é pequeno o

suficiente a tornar  $B_{hf}(V = \infty, 110\text{K}) \approx B_{hf}(V, 110\text{K})$ , para esse material. Os tamanhos dos cristais de magnetioferrita das amostras do concentrado magnético podem, então, ser deduzidos da equação 4, a partir  $B_{hf}(V = \infty, T) \approx 53,5 \text{ T}$  (valor médio de campo hiperfino, ponderado pelas áreas relativas dos subespectros correspondentes aos sítios de coordenações (tetraédrica e octaédrica) do  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme dados reportados por Silva et al., 2005) e dos valores igualmente médios de  $B_{hf}(V, T)$  da magnetioferrita dessas amostras, a 110 K. A tendência observada é que os tamanhos das partículas de magnetioferrita diminuem da base para o topo, nos dois perfis estudados (Quadro 5).

Na falta de mais informações que permitam inferir os valores correspondentes de  $B_{hf}(V = \infty, T)$ , apenas uma análise qualitativa de evolução dos

**Quadro 5. Volume (V) e diâmetro médio (d) dos cristalitos de magnesioferrita dos concentrados magnéticos dos perfis AP31 e AP33, estimados pelos valores de campo hiperfino magnético, dados pela espectroscopia Mössbauer a 110 K (Quadro 4)**

Amostra	V	d
	$10^{-24} \text{ m}^3$	nm
AP31A	6,5	23
AP31B	8,6	25
AP31C	9,8	27
AP33A	16,9	32
AP33CR	48,4	45

tamanhos dos cristais é possível, para a hematita e maghemita. Dos valores de campo hiperfino a 110 K, os tamanhos da maghemita permanecem aproximadamente constantes e os da hematita aumentam, da base para o topo de cada perfil, analisado independentemente.

A análise Mössbauer das frações magnéticas dos pedomateriais dos perfis AP31 e AP33 mostra, ainda, que as proporções de magnesioferrita e de maghemita são diferentes, em relação à encontrada no tufito do material de origem (Silva et al., 2005), em virtude do surgimento de hematita, que aparece em todos os horizontes dos dois perfis estudados.

É interessante observar que não somente os tamanhos dos cristais de magnesioferrita diminuem, da base para o topo dos perfis, mas também as proporções quantitativas de magnesioferrita, relacionadas com as áreas subespectrais Mössbauer que seguem a mesma tendência. Essa diminuição é acompanhada por aumento dos tamanhos dos cristais e das proporções relativas de maghemita e hematita.

Este resultado evidencia que um dos caminhos possíveis de transformação, durante a pedogênese, seria que maghemita e, pelo menos em parte significativa, hematita sejam formadas às custas da decomposição de magnesioferrita, nesses pedossistemas:  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## CONCLUSÕES

1. A análise mineralógica revela que concentrados magnéticos (magnetização de saturação medida de  $\sigma = 34,37 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$  a  $\sigma = 43,7 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$ ) da fração areia de dois solos derivados de tufito, da região do Alto Paranaíba (MG), são ricos, em proporções progressivamente variáveis, em magnesioferrita, pela primeira vez observada em solo magnético do Brasil, maghemita e hematita.

2. Propõe-se um modelo geral de transformação dos óxidos de Fe em que magnesioferrita seja precursor pedogenético da maghemita, até hematita, nesses pedossistemas derivados de tufito:  $\text{MgFe}_2\text{O}_4 \rightarrow \gamma\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

## AGRADECIMENTOS

À CAPES, à UNIPAM e ao CNPq, o apoio financeiro. À Dra. Clotilde Otilia Barbosa de Miranda Pinto (Departamento de Química, UFMG), toda ajuda na obtenção dos difratogramas de raios X. Aos técnicos Luís Rodrigues Armoa Garcia e Willian Tito Soares (Departamento de Física, UFMG), a aquisição de imagens por microscopia eletrônica.

## LITERATURA CITADA

- BLAKE, R.L.; HESSEVICK, R.E.; ZOLTAL, T. & FINGER, I.W. Refinement of the hematite structure. *Am. Miner.*, 51:123-129, 1966.
- COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; McCAULEY, J. & FABRIS, J.D. A portable soil magnetometer. *R. Física Aplicada e Instrumentação*, 7:25-30, 1992.
- COEY, J.M.D. Magnetic properties of soil iron oxides and clay minerals. In: STUCKI, J.W.; GOODMAM, B.A. & SCHWERTMANN, U., eds. *Iron in soils and clay minerals*. Dordrecht, Reidel Publishing, 1988. p.397-466.
- CORNELL, R.M. & SCHWERTMANN, U. *The iron oxides*. Weinheim, VHC, 2003. 573p.
- DE GRAVE, E.; GOVAERT, A.; CHAMBAERE, D. & ROBBRECHT, G. A Mössbauer effect study of  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ . *Physica*, 96B:103-110, 1979.
- DENTON, A.R. & ASHCROFT, N.W. Vegard's law. *Phys. Rev. A*, 43:3161-3164, 1991.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Centro de Pesquisas de Solos (Rio de Janeiro, RJ), Embrapa Produção de Informação. Rio de Janeiro, 1999. 412p.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D. & MUSSEL, W.N. Characterization of Mg-rich maghemite from tuffite. *Am. Miner.*, 80:664-669, 1995.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F.; SANTANA, D.P.; GOULART, A.T.; FONTES, M.F. & CURI, N. Mineralogical analysis of a weathering mantle derived from tuffite. *Hyperfine Interact.*, 91:751-757, 1994.
- FABRIS, J.D.; JESUS FILHO, M.F.; COEY, J.M.D.; MUSSEL, W.N. & GOULART, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperfine Interact.*, 110:23-32, 1997a.
- FABRIS, J.D.; MUSSEL, W.N.; COEY, J.M.D.; JESUS FILHO, M.F. & GOULART, A.T. Mg-rich iron oxide spinels from tuffite. *Hyperfine Interact.*, 110:33-40, 1997b.



- FERREIRA, S.A.D.; SANTANA, D.P.; FABRIS, J.D.; CURI, N.; NUNES FILHO, E. & GOULART, A.T.; JESUS FILHO, M.F.; FABRIS, J.D. & COEY, J.M.D. Multiple iron-rich spinel phases and hematite in a magnetic soil developing on tuffite. *Phys. Chem. Miner.*, 25:63-69, 1997.
- HAMDEH, H.H.; XIA, Z.; FOEHRWEISER, R.; McCORMICK, B.J.; WILLEY, R.J. & BUSCA, G. Mössbauer spectrometry study of magnesioferrite particles. *J. Appl. Phys.*, 76:1135-1140, 1994.
- HILL, R.J.; CRAIG, J.R. & GIBBS, G.V. Systematics of spinel structure type, *Phys. Chem. Miner.*, 4:317-319, 1979.
- HOLLAND, T.J.B. & REDFERN, S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Miner. Magem.*, 61:65-77, 1997.
- JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS - JCPDS. Mineral powder diffraction files data Book. Swarthmore International Center Diffraction Data, 1980. 1168p.
- JEFFERY, P.G. & HUTCHISON, D. Chemical methods of rock analysis. London, Pergamons, 1981. 375p.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de Fe por Al em hematitas de solos. *R. Bras. Ci. Solo*, 22:209-213, 1998.
- KAYE, G.W. & LABY, T.H. Tables of physical and chemical constants and some mathematical functions. London, Longman, 1975. 195p.
- KLUG, H.P. & ALEXANDER, L.E. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. New York, John Wiley & Sons, 1974. 966p.
- MØRUP, S. & TOPSØE, H. Mössbauer studies of thermal excitations in magnetically ordered. *Appl. Phys.*, 11:63-66, 1976.
- MØRUP, S. Mössbauer spectroscopy studies of suspensions of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  microcrystals. *J. Magem. Mater.*, 39:454-47, 1983.
- MØRUP, S.; TOPSØE, H. & LIPKA, J. Modified theory for Mössbauer spectra of superparamagnetic particles: application to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . *J. Phys.*, C6:287-290, 1976.
- MURAD, E. & JOHNSTON, J.H. Iron oxides and oxyhydroxides. In: LONG, G.I., ed. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry, New York, Spring Street, 1987. v.2. p.507-582.
- MUSSEL, W.N.; FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D.; SANS, L.M.A. & LELIS, M.F.F. Compositional and structural variabilities of Mg-rich iron oxide spinels from tuffite. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:791-798, 1999.
- NEVES, A.A.; GOULART, A.T. & GAROTTI, F.V. Caracterização da interferência da platina, na análise de ferro em amostras naturais. *Química Nova*, 8:152-154, 1985.
- OLIVER, S.A.; WILLEY, R.J.; HAMDEH, H.H.; OLIVERI, G. & BUSCA, G. Structure and magnetic properties magnesium ferrite fine powders. *Scripta Metal. Mater.*, 33:1695-1701, 1995.
- ROLIM NETO, F.C. Geomorfologia, gênese, química, mineralogia e micromorfologia de solos do Alto Paranaíba – MG. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 2002. 149p. (Tese de Doutorado)
- SAWATZKY, G.A.; VAN DER WOUDE, F. & MORRISH, A.H. Recoilless fraction ratios for  $^{57}\text{Fe}$  in octahedral and tetrahedral sites of a spinel and a garnet. *Phys. Rev.*, 187:747-757, 1969.
- SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R. & ASMUS, H.E. Formação Mata da Corda (Kmc). In: SCHOBENHAUS, C.; CAMPOS, D.A.; DERZE, G.R. & ASMUS, H.E., eds. Geologia do Brasil: texto explicativo do mapa geológico do Brasil e da área oceânica adjacente incluindo depósitos minerais. Brasília, MME/DNPM, 1984. 240p.
- SCHWERTMANN, U. & CORNELL, R.M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Second, Completely Revised and Extended Edition. New York, Wiley-VCH, 2000. 188p.
- SCHWERTMANN, U. & FECHTER, H. The influence of aluminium on iron oxides. XI. Aluminium substituted maghemite in soils and its formation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48:1462-1463, 1984.
- SILVA, F.D.; COUCEIRO, P.R.C.; FABRIS, J.D.; GOULART, A.T. & KER, J.C. Óxidos de ferro magnéticos de um tufito da região do Alto Paranaíba, MG. *Química Nova*, 28:5-9, 2005.
- VANDENBERGHE, R.E. & DE GRAVE, E. Mössbauer effect studies of oxidic spinels. In: LONG, G.I. & GRANDJEAN, F., eds. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry. New York, Plenum Press, 1989. v.3. p.59-182.