

Espectroscopia Mössbauer na Análise de Óxidos e Hidróxidos de Ferro

Carmen Silvia de Moya Partiti

Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Caixa Postal 66318- CEP 05315-970, São Paulo, SP, Brasil

O elemento ferro é constituinte fundamental em diferentes minerais primários (minerais contituíntes de rochas), principalmente nos minerais do grupo dos silicatos, tanto na forma de Fe^{2+} , quanto na forma mais oxidada Fe^{3+} . A ação das águas sobre esses silicatos, através de processos de solubilização e lixiviação, denominados intemperismo químico, liberam em solução o Fe da estrutura cristalina silicática, promovendo sua destruição.

O fato do Fe apresentar propriedades particulares, quando em meio aquoso, permite uma concentração relativa do elemento nos materiais secundários, formados pelo intemperismo químico, o que é demonstrado pela grande ocorrência de fases minerais portadoras de ferro em sedimentos.

As formas mais estáveis dos compostos de ferro, nas condições de superfície, são os óxidos e hidróxidos de Fe^{3+} , dentre as quais são conhecidas um grande número de diferentes cristalizações, como goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Minerais microcristalinos e fases amorfas, como por exemplo a ferrihidrita ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{FeOOH} \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ ou semelhante), são também constituintes comuns em sedimentos.

Em função da estrutura cristalina e da composição, os minerais microcristalinos portadores de ferro, comumente encontrados no meio natural, podem ser diferenciados em dois grupos: os argilominerais e os óxidos e hidróxidos de ferro, aqui generalizados como óxidos de ferro.

Para o primeiro grupo de minerais, os argilominerais, o ferro ocorre nos dois estados de oxidação, Fe^{2+} e Fe^{3+} , em coordenação octaédrica, e ocasionalmente em coordenação tetraédrica. Nos óxidos de ferro, entretanto, o Fe^{3+} é o estado de oxidação predominante.

Alguns óxidos de ferro apresentam compostos isoestruturais equivalentes. A goethita pode apresentar a substituição do ferro por alumínio, ou por manganês; a hematita a substituição do ferro, por alumínio ou por titânio. A substituição isomórfica do ferro por

outros cátions nos óxidos de ferro, depende das similaridades dos raio iônicos e das valências dos cátions [Goldschmidt (1937)].

A indicação da ocorrência da substituição isomórfica, pode ser obtida, através da análise das dimensões da célula unitária dos óxidos de ferro, obtidas por Difração de Raios X, Análises Químicas, Espectroscopia Mössbauer, Espectroscopia de Infravermelho, dentre outras.

A Espectroscopia Mössbauer (EM) é uma técnica ressonante que utiliza o fato de que um fóton γ pode ser emitido ou absorvido por um núcleo, sem perda de energia devido ao recuo, se esse núcleo estiver incorporado a uma matriz sólida. O nuclídeo mais favorável para a observação do efeito Mössbauer é o ^{57}Fe que é um constituinte natural de compostos tão variados quanto compostos químicos inorgânicos e biológicos; minerais; ligas amorfas, cristalinas ou nanocristalinas. Como todas as espectroscopias, esse estudo é feito por comparação com espectros de materiais já conhecidos. Dentre os parâmetros que podem ser obtidos as propriedades magnéticas ocupam lugar de destaque. Nesse caso o parâmetro medido é o campo hiperfino (B_{hf} , grandeza relacionada com o momento magnético do átomo de ferro no material estudado). Tentando tornar a explicação simples, um espectro Mössbauer de um material magnético como o ferro metálico, apresenta seis linhas e o campo hiperfino magnético é dado pela diferença entre as posições da primeira linha e da sexta linha. Como esse valor (33.0 T) é bem conhecido para o ferro metálico, o seu espectro é utilizado como calibração. Assim podemos determinar o campo hiperfino, medido nas mesmas condições, de um material a ser estudado por uma mudança de escala de velocidade (mm/s) para campo hiperfino (T) simplesmente sabendo o fator de escala obtido com a calibração. Assim um espectro que apresente seis linhas como o espectro do ferro metálico apresentado na Figura 1 pode ter seu valor de campo hiperfino determinado.

Os outros parâmetros que podem ser obtidos de um espectro Mössbauer são: o deslocamento isomérico (determinado pela valência ou estado de oxidação do átomo), o desdobramento quadrupolar (relacionado com a simetria local, sendo nulo no caso de simetria cúbica), o fator f e o deslocamento Doppler de segunda ordem (grandezas relacionadas com a dinâmica de vibrações da rede cristalina) e a área espectral (a partir das áreas relativas dos diferentes subespectros podem ser obtidas as frações relativas dos diferentes compostos de uma amostra).

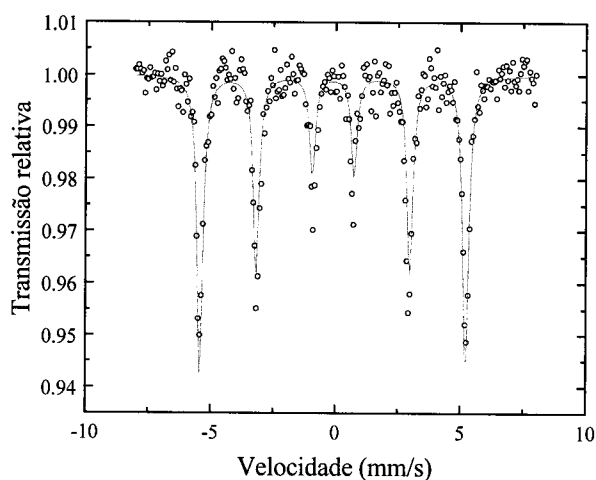


Figura 1. Espectro Mössbauer do ferro metálico.

A EM é uma técnica extremamente útil no estudo da mineralogia, pois diferencia adequadamente os diferentes estados de oxidação, estados de spin e características estruturais. É possível identificar e quantificar as proporções relativas dos minerais presentes nas amostras estudadas. Uma observação interessante a ser feita é que no caso da magnetita e da maghemita a identificação fica impossível por Difração de Raios X, pois as linhas nos espectros de Raios X são as mesmas, mas os campos hiperfinos obtidos nos espectros Mössbauer são bem diferentes. Dessa forma, apenas com o espectro Mössbauer é possível distinguir esses dois minerais magnéticos.

Tabela 1. Campos hiperfinos (B_{hf}) à temperatura ambiente de óxidos e hidróxidos de ferro.

Mineral	Fórmula	$B_{hf}(T)$
Goethita	$\alpha\text{-FeOOH}$	38.3(2)
Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	49.0(3)
Maghemita	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	49.1(3)
Magnetita	Fe_3O_4	45.8(3) e 49.1(4)

Na determinação dos parâmetros hiperfinos a EM é a técnica utilizada, podendo quantificar as proporções relativas dos minerais, que contêm ferro nas amostras; podendo também identificar minerais mal cristalizados e amorfos e mesmo identificar grãos muito pequenos, que técnicas como a difração de Raios-X não podem resolver. Quando as partículas magnéticas forem de dimensões nanométricas, podem apresentar relaxação superparamagnética, e nesse caso o campo hiperfino flutua muito rapidamente no tempo e a forma do espectro Mössbauer se altera, podendo colapsar totalmente para uma única linha. Minerais granulares podem então ser caracterizados, utilizando-se a forma do espectro Mössbauer. Outra grande vantagem da EM no estudo de minerais é que a amostra não é destruída durante a medida, ou seja, a mesma amostra pode ser usada para estudo com outras técnicas o que é, particularmente interessante no caso de amostras naturais.

Diversas propriedades dos óxidos de ferro se alteram devido às substituições isomórficas, tais como propriedades magnéticas, posições das bandas de absorção no visível e infravermelho, redução química. Os campos hiperfinos magnéticos em goethitas, por exemplo, decrescem com o aumento na incorporação de Al diamagnético, simultaneamente a uma redução no tamanho das partículas [Murad and Schwertmann (1983)].

A substituição isomórfica em óxidos de ferro, e outras fases portadoras de ferro como os argilominerais, é estudo de importante aplicação na evolução de alterações químicas e físicas de rochas, solos e sedimentos. Sua aplicação permitirá, dessa forma, estabelecer relações entre o material original a partir do qual foram disponibilizados o ferro e outros elementos, com similaridades químicas tais que permitam a substituição isomórfica, e o meio no qual os óxidos de ferro e argilominerais forem formados [De Grave et al. (1982), (1983), (1985), (1988); Fabris et al. (1994); Murad (1985); Oliveira et al. (1996)].

Em ambientes quentes e úmidos, como no Brasil, o intemperismo químico dos diferentes tipos de rochas pode conduzir a uma transferência dos elementos e substâncias primárias tendo como consequência a concentração ou dispersão das mesmas. A intensa alteração química das rochas e a mineralogia original irá determinar os elementos disponíveis a serem trabalhados pelos fenômenos que ocorrem na superfície. Assim o desenvolvimento e aplicação de procedimentos para caracterizar, identificar e quantificar as fases de ferro são de grande importância para o entendimento dos processos de formação dos sedimentos.

Nesse texto, a seguir, vamos apresentar alguns espectros Mössbauer de diferentes amostras naturais que podem assim ilustrar melhor como é possível determinar propriedades magnéticas distintas.

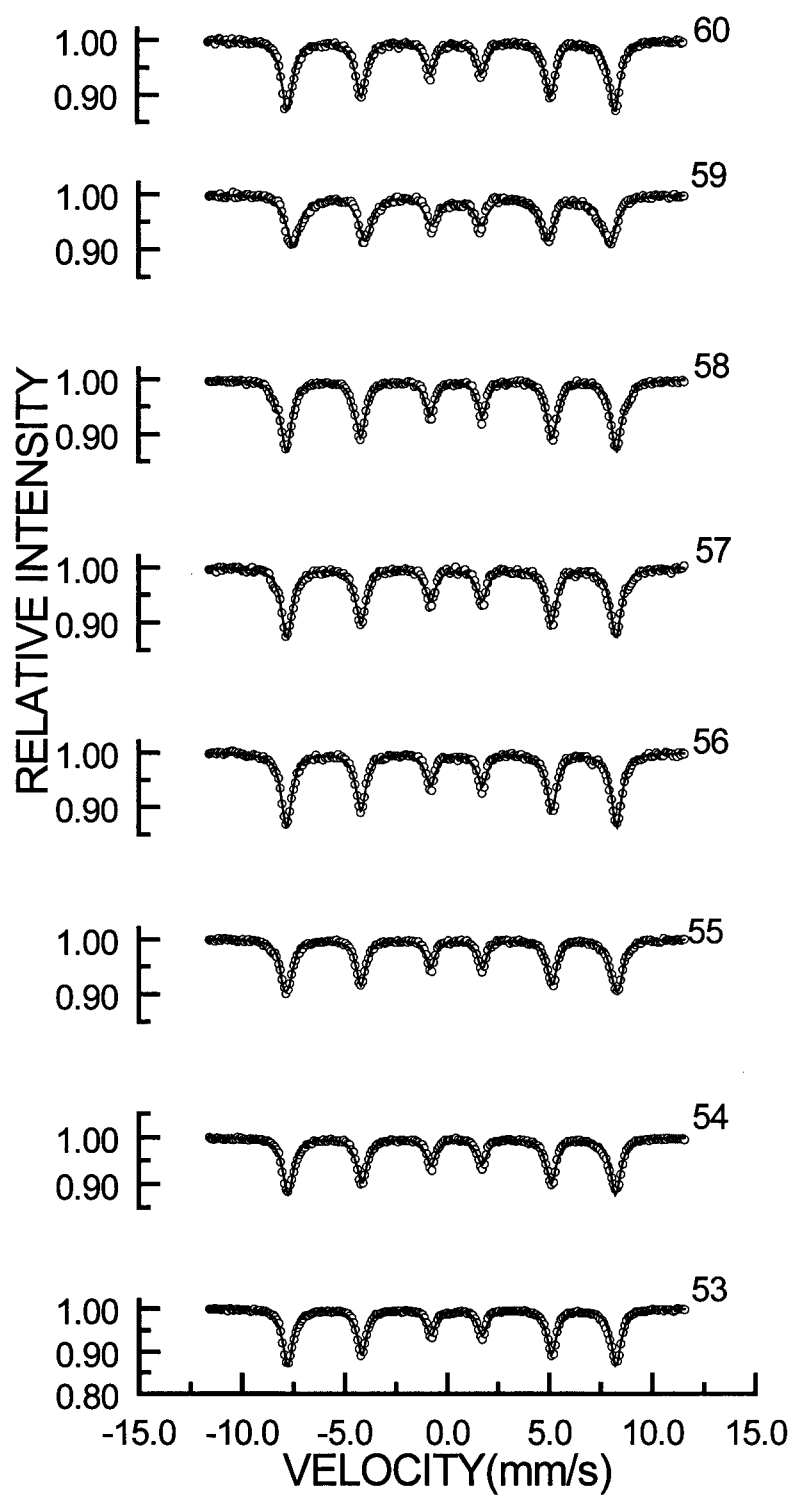


Figura 2. Espectros Mössbauer (T=78 K) das amostras do depósito O'Toole.

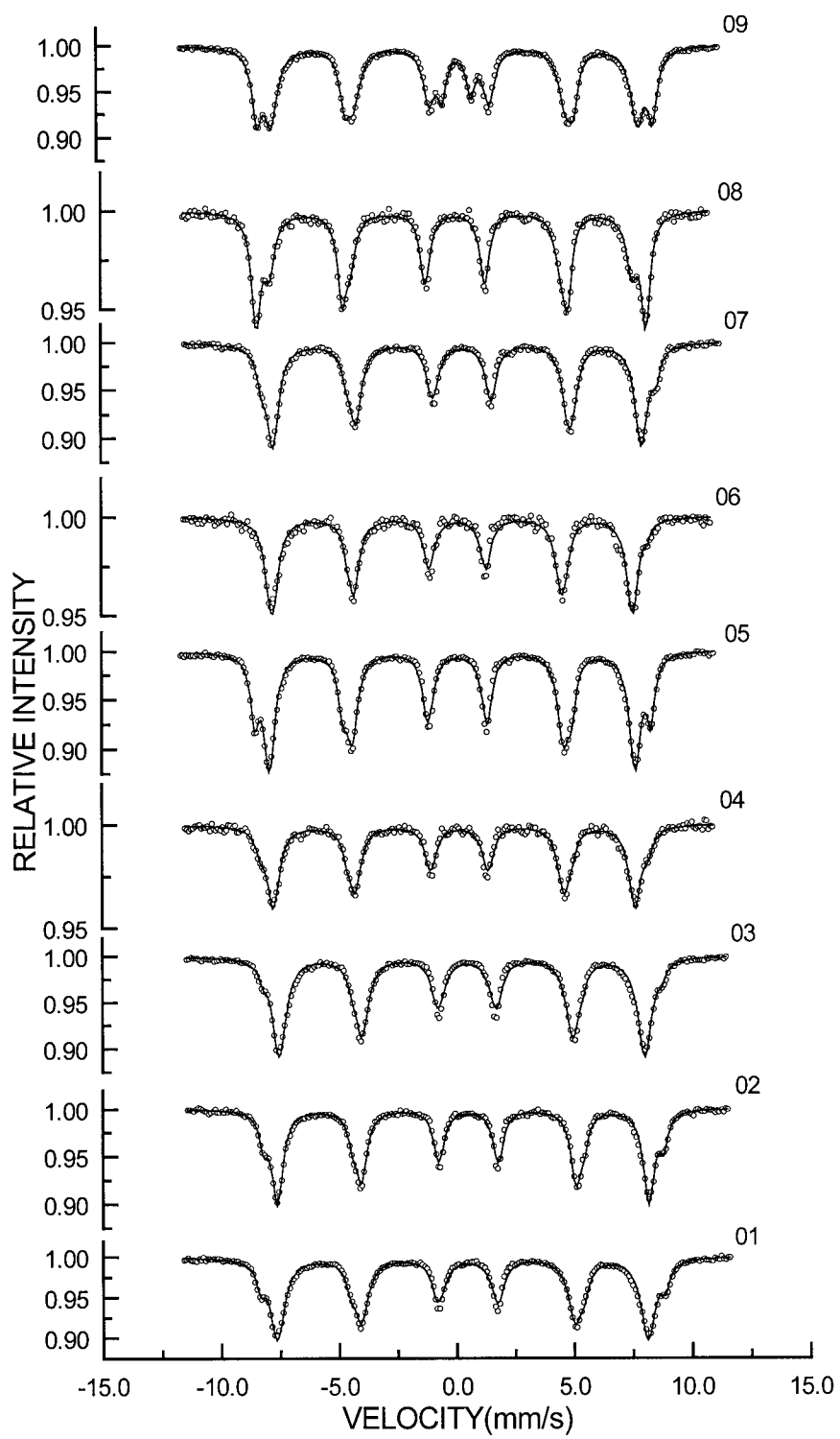


Figura 3. Espectros Mössbauer ($T=78$ K) das amostras do depósito Canoas.

Um estudo bastante interessante envolvendo goethitas foi desenvolvido, envolvendo nosso grupo e pesquisadores do Instituto de Geociências da USP [Oliveira et al (1996)]. Sabe-se que durante o processo de alteração intempérica de minérios sulfetados, formam-se produtos ricos em óxido-hidróxidos de ferro (gossans) aos quais podem se associar metais base. A identificação das fases portadoras de ferro nos gossans é feita por Raios X e a Espectroscopia Mössbauer é especialmente adequada para determinar a natureza e a proporção relativa das fases presentes. Sabe-se que a inserção de metais no retículo cristalino deve ter como efeito a diminuição do campo hiperfino. Estudamos por essas técnicas dois grupos de gossans e os espectros Mössbauer estão nas Figuras 2 (depósito O'Toole que fica em Minas Gerais) e Figura 3 (depósito Canoas que fica no Paraná). Comparando os campos hiperfinos obtidos nesses espectros concluímos que no primeiro depósito todas as amostras apresentam goethita e só a amostra 58 apresenta também hematita. Já no segundo depósito, todas as amostras apresentam sextetos da goethita e da hematita, sendo a área relativa da goethita maior que a da hematita com exceção da amostra 8 na qual ocorre o contrário e na amostra 9 aparece um dubleto que foi atribuído à presença de jarosita.

Estudamos, também, propriedades magnéticas de sedimentos paleozóicos do grupo Caacupé, Paraguai Oriental em colaboração com o Instituto Astronômico e Geofísico da USP [Berquó et al (1999)]. As formações sedimentares do Grupo Caacupé são constituídas por arenitos, que possuem em geral, baixo conteúdo de minerais magnéticos, e apresentam também características de intemperismo. Os minerais magnéticos são os responsáveis pelo registro das direções do campo geomagnético nas rochas, desta forma, é essencial a identificação e caracterização da mineralogia magnética presente em amostras utilizadas para estudos paleomagnéticos. Diversas técnicas são utilizadas rotineiramente no estudo de mineralogia magnética, tais como: curvas de histerese, medidas de susceptibilidade magnética, difração de raios-X e balança termomagnética. Entretanto algumas técnicas apresentam ambiguidade na interpretação e/ou são insensíveis a pequenas quantidades de mineral magnético. Considerando, portanto, a baixa concentração de minerais magnéticos na amostras estudadas, usou-se a espectroscopia Mössbauer na identificação dos portadores de magnetização, devido à sua maior resolução [Murad (1988)] e para poder comparar com medidas de susceptibilidade magnética e curvas de histerese já realizadas. Os espectros Mössbauer foram obtidos a temperatura de 78 K, em cinco amostras e podem ser vistos na Figura 4. Na Tabela 2 apresentamos os resultados desses ajustes. Foram identificadas as presenças de hematita e goethita com parâmetros coerentes com os publicados por Murad (1988), Van der Woude et al (1966) e Fysh et al (1982). A possível existência de uma

pequena quantidade de magnetita, estaria dentro dos limites de resolução dessa técnica. Então, a espectroscopia Mössbauer confirmou a presença dos portadores magnéticos, que haviam sido sugeridos por outras técnicas.

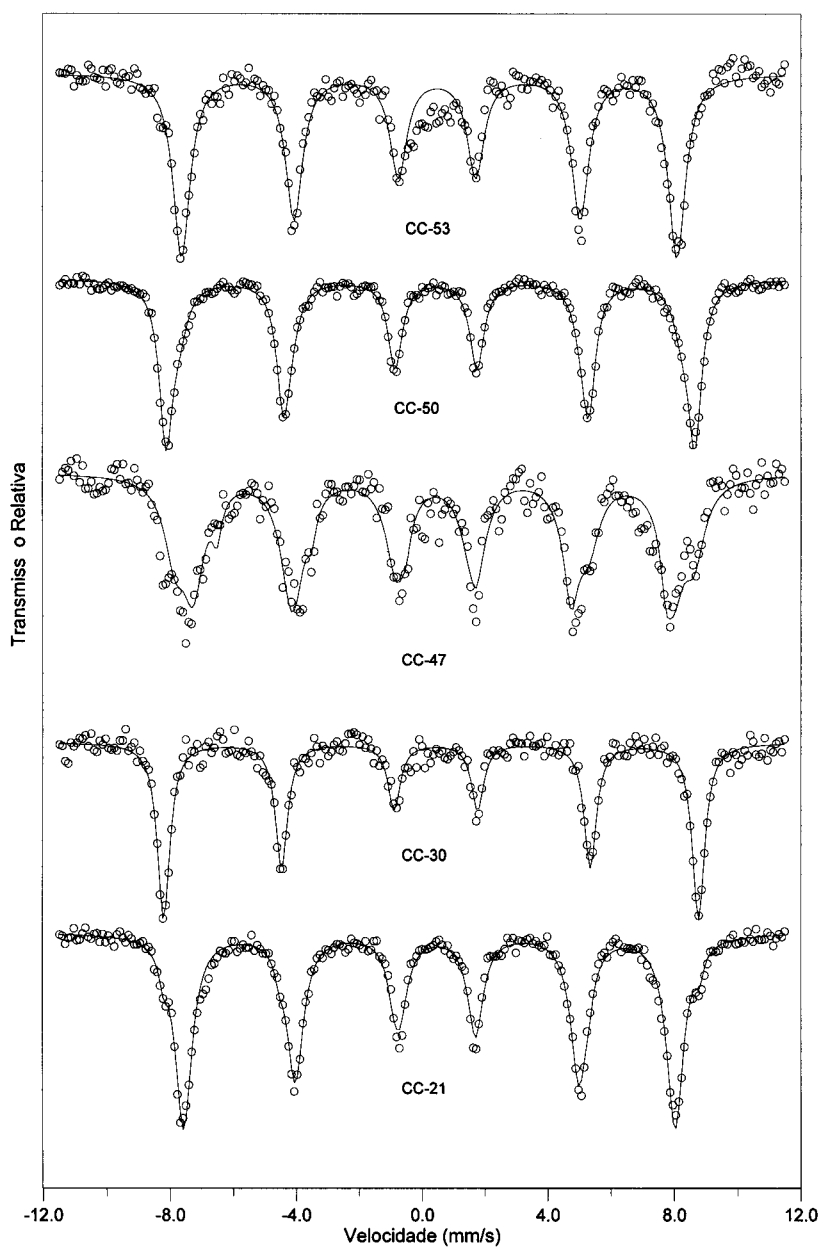


Figura 4. Espectros Mössbauer de amostras de sedimentos do grupo Caacupé.

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer obtidos dos ajustes dos espectros da Figura 4. B_{hf} (campo hiperfino) e AR (área espectral relativa).

Amostra	$B_{hf1}(T)$	AR ₁ (%)	$B_{hf2}(T)$	AR ₂ (%)
CC21	48.3(1)	6	52.7(1)	94
CC30	49.2(2)	99	52.6(1)	1
CC47	47.3(1)	12	52.2(1)	88
CC50	49.4(2)	78	52.0(1)	22
CC53	48.7(1)	100	-	-
1-Goethita			2-Hematita	

Num outro trabalho [Partiti et al (2002)] estudamos sedimentos das represas Billings e Guarapiranga, São Paulo, por Difração de Raios X, Análise Química e Espectroscopia Mössbauer. As amostras foram coletadas em localizações diferentes: 5A no ponto de reversão do Rio Pinheiros, Billings; 15 A na margem Taquacetuba, Billings; 30A na Foz de Parelheiros e 35 A no meio do corpo, Guarapiranga. As medidas de difração de Raios-X identificaram goethita em todas as amostras e apenas na amostra 30 A foram identificados os picos da hematita.

Tabela 3. Resultados de Análises Químicas de amostras das represas Billings e Guarapiranga. Números em ppm.

	Fe	Cu	Cr	Mn	Ni	Zn	P
5A	113000	467	395	479	302	1170	2300
15A	48000	44	121	526	91	134	1200
30A	56700	102	46	206	23	55	800
35A	68900	1860	90	915	35	83	2000

Na Tabela 3 apresentamos os resultados de Análises Químicas. Comparando as amostras 5A com 15A, 5A tem a maior fração molar $Me/(Fe+Me)$ com exceção do Mn. A amostra 30A tem a mais baixa proporção de P e também a mais baixa fração molar $Me/(Fe+Me)$, com exceção do Mn. A amostra 35A apresenta a mais alta fração molar $Me/(Fe+Me)$ de Mn e Cu, mas o mesmo parâmetro, relativo aos outros metais, mais baixo.

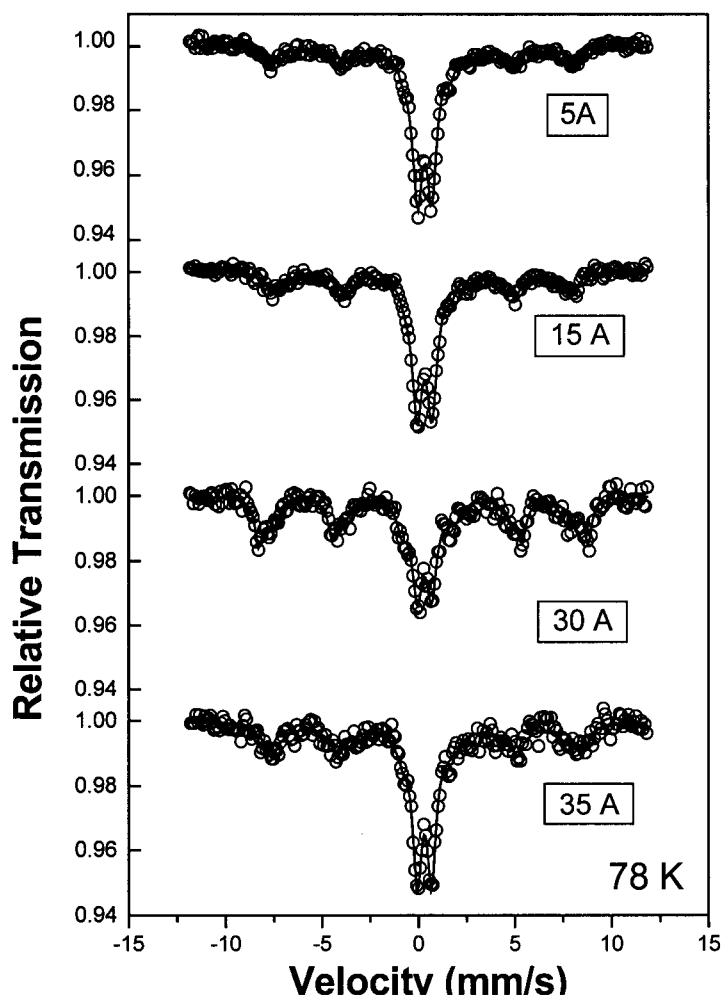


Figura 5. Espectro Mössbauer a 78 K de sedimentos de represas.

Tabela 4. Parâmetros Mössbauer dos ajustes dos espectros da Figura 5: campo hiperfino (B_{hf}), desdobramento quadrupolar (Δ) e área relativa (AR)

	Δ	AR_D	B_{hf1}	AR_1	B_{hf2}	AR_2	B_{hf3}	AR_3
	(mm/s)	(%)	(T)	(%)	(T)	(%)	(T)	(%)
5A	0.74(1)	66	48.5(2)	26			40.0(4)	8
15A	0.77(1)	64	48.4(2)	24			43.5(2)	12
30A	0.74(2)	36	47.9(3)	39	52.9(1)	25		
35A	0.75(2)	65	48.6(4)	22	52.3(1)	13		

Cada espectro Mössbauer (Figura 5) apresenta um dubleto que pode ser atribuído à ferrihidrita (AR_D na Tabela 4) [Murad and Schwertmann (1980)] e um sexteto que pode ser associado à goethita (AR_1 na Tabela 4) [Forsyth et al (1968)]. Os espectros 5A e 15A apresentam um sexteto com um campo hiperfino baixo relacionado à goethita com incorporação de metais (8%, 12%, AR_3 na Tabela 4). Na literatura observamos que amostras com concentrações de metais mais altas apresentam campos hiperfinos menores [Oliveira et al (1996), Murad and Schwertmann (1983), Vempati et al (1985)]. Esses resultados estão em acordo com os obtidos na análise química (Tabela 3). Os espectros 30A e 35A apresentam dois sextetos. O primeiro pode ser atribuído à goethita e o segundo à hematita [Kundig et al (1996)]. A presença de hematita na amostra 30A foi confirmada por medidas de difração de raios X. No entanto, apenas a EM detectou hematita na amostra 35A. A difração de raios-X não indicou a presença de hematita, provavelmente devido à concentração desse mineral ser abaixo da sensibilidade da técnica. A amostra 30A tem a mais baixa concentração de metais e de ferrihidrita e a maior proporção de hematita. Esses resultados estão em acordo com Ford et al (1999) que mostraram que a presença de metais inibe a transformação da ferrihidrita em goethita e hematita. A mesma conclusão pode ser obtida com a presença de P na amostra 30A.

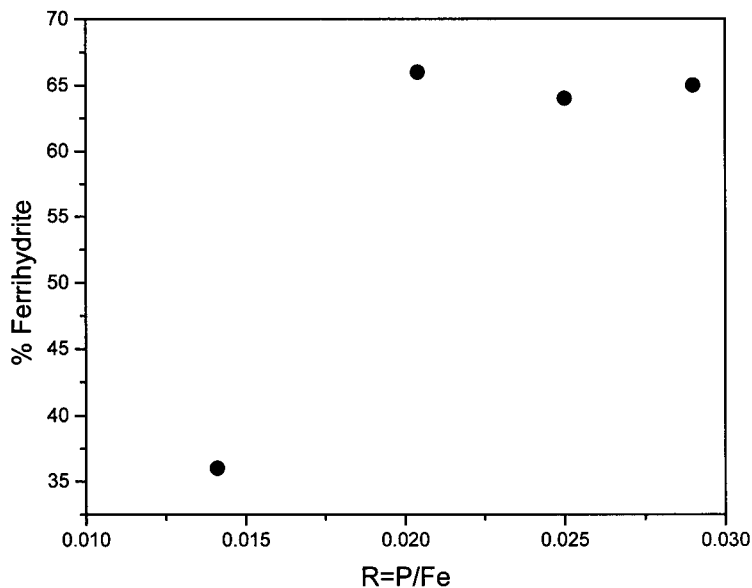


Figura 6. Fração da área de absorção da ferrihidrita em função de P/Fe.

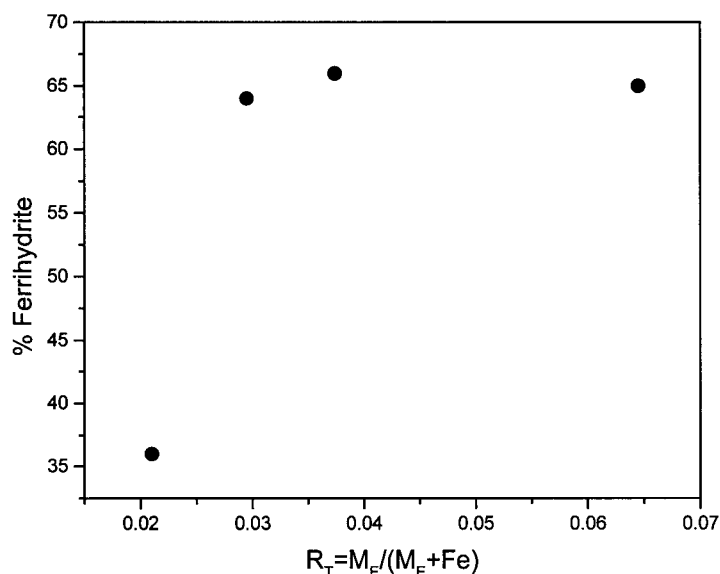


Figura 7. Fração da área de absorção da ferrihidrita em função da fração molar $Me/(Fe+Me)$.

Como pode ser visto na Figura 6, a fração de área espectral correspondente à ferrihidrita em função de P/Fe está de acordo com Galvez et al. (1999a) e (1999b) e satura acima de certo valor. O mesmo comportamento é observado na Figura 7 que mostra a proporção de ferrihidrita como uma função da fração molar $Me/(Fe+Me)$.

As diversas fases de Fe foram identificadas pelas diferentes técnicas e nossas conclusões estão em concordância com resultados da literatura que mostram que a presença de P e metais inibe a transformação da ferrihidrita (fase paramagnética) em goethita e hematita (fases magnéticas mais estáveis) [Ford et al (1999), Gálvez et al (1999a) e Gálvez et al (1999b)]. Poderíamos, então, considerar a proporção ferrihidrita/(goethita.hematita) como um parâmetro ambiental indicativo de poluição. Experiências de laboratório recentes mostraram que a presença de Al na água ou mesmo diferenças de temperatura e pH tem um papel na formação da hematita. [Schwertmann et al (1999) e Schwertmann et al (2000)].

Outro projeto bastante interessante que estamos desenvolvendo, atualmente, é o estudo de sedimentos marinhos, em colaboração com o Instituto Oceanográfico da USP e que é o tema de mestrado de Fabio O. Jorge. Esse trabalho tem por objetivo contribuir para a compreensão dos processos pelos quais alguns elementos disponíveis no meio natural, na forma de cátions ou ânions, oriundos da própria rocha ou por atividade humana, podem ser

incorporados por fases portadoras de ferro tais como os óxidos de Fe e os argilominerais. Este projeto tem, por um lado, um interesse acadêmico que se refere ao estudo da alteração dos portadores de ferro presentes nos sedimentos e, por outro lado, um interesse aplicado, pois esses parâmetros poderão ser utilizados na análise e controle de impactos ambientais causados pela solubilização e conseqüente saída de elementos, tais como os metais traço e sua incorporação pelos componentes minerais dos solos e na cristalização dos óxidos de Fe em sedimentos.

As correntes marinhas e a circulação atmosférica em Cubatão, São Paulo, fazem com que os poluentes lançados em canais, rios e na atmosfera fiquem retidos na própria região. Além disso, a região foi bem caracterizada nos últimos 20 anos. Existe, portanto, um interesse específico em estudos com amostras dessa região. Com estas propostas estudamos um conjunto de sedimentos marinhos de Cubatão, Rio Casqueiro, São Paulo, com profundidades variando entre 0 e 222 cm (datação de 1612 a 2002 e taxa de sedimentação de $(0,57 \pm 0,10)$ cm/ano, Tabela 5) por Espectroscopia Mössbauer (EM), Susceptibilidade Magnética e por PIXE (Particle Induced X-ray Emission). Essa última permite a detecção e quantificação de todos os elementos químicos presentes (com número atômico acima de 12), portanto de grande importância para o nosso estudo. Medidas de susceptibilidade magnética (realizadas anteriormente) indicaram valores baixos e constantes para todas as amostras com exceção da amostra com profundidade de 3 cm (datação de 1996 a 1998) que apresentou um pico.

Tabela 5. Sedimentos do Rio Casqueiro, Cubatão, São Paulo.

Amostra	Idade	ClassificaçãoFolk & Ward (1957)
Fc002 (0 a 2 cm)	1998 a 2002	Silte grosso
Fc003 (2 a 3 cm)	1996 a 1998	Silte grosso
Fc006 (5 a 6 cm)	1991 a 1993	Silte grosso
Fc102 (100 a 102 cm)	1823 a 1826	Areia muito fina
Fc222 (220 a 222 cm)	1616 a 1626	Silte grosso a médio

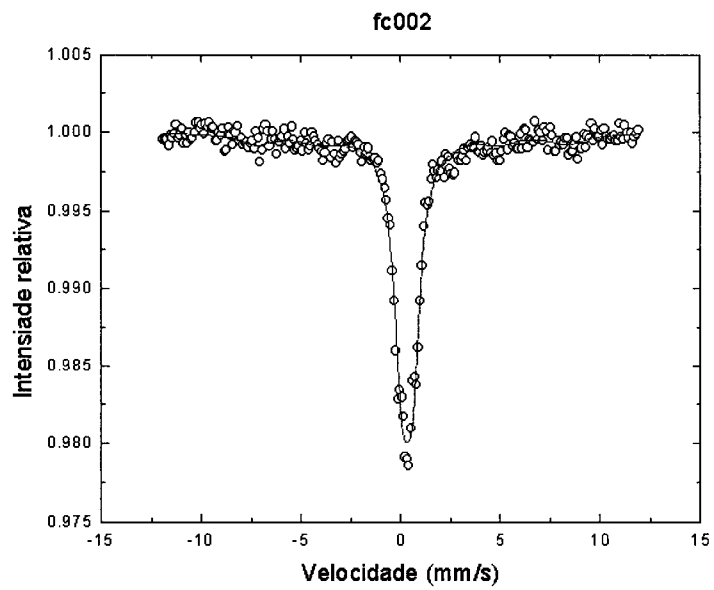


Figura 8. Espectro Mössbauer e ajuste da amostra fc002 (0 a 2 cm de profundidade).

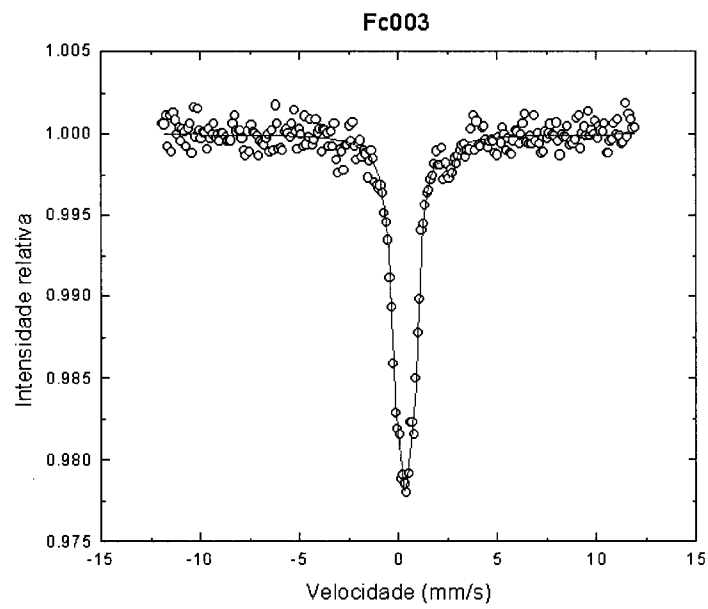


Figura 9. Espectro Mössbauer e ajuste da amostra fc003 (2 a 3 cm de profundidade).

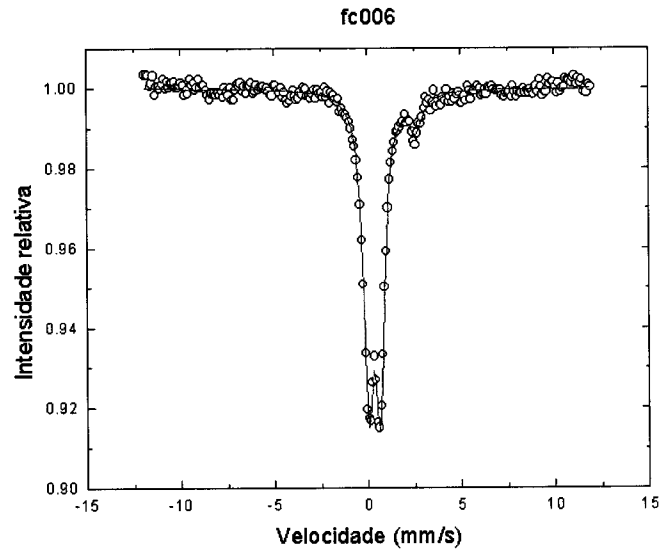


Figura 10. Espectro Mössbauer e ajuste da amostra fc006 (5 a 6 cm de profundidade).

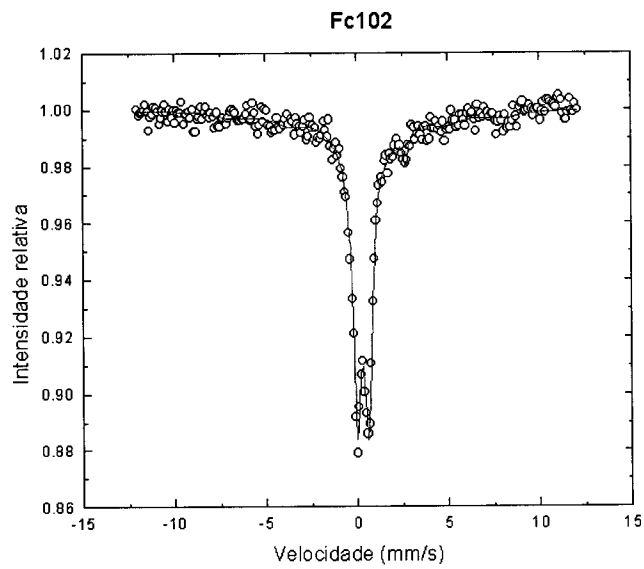


Figura 11. Espectro Mössbauer e ajuste da amostra fc102 (100 a 102 cm de profundidade).

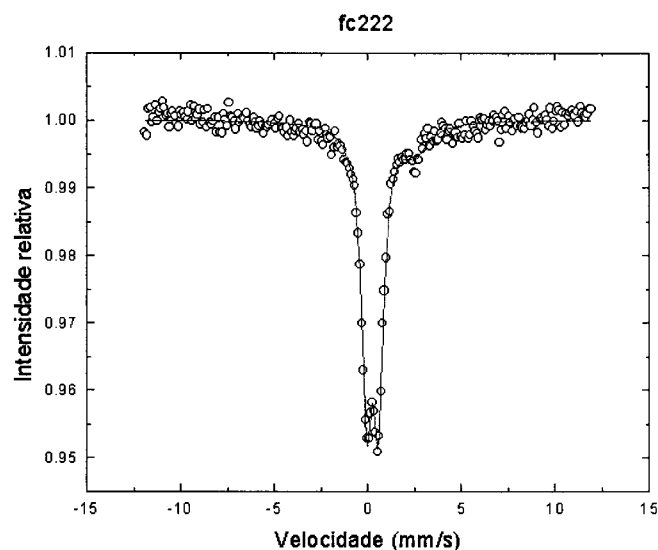


Figura 12. Espectro Mössbauer e ajuste da amostra fc202 (220 a 222 cm de profundidade).

Tabela 6. Áreas relativas (AR), desdobramento quadrupolar (Δ), deslocamento isométrico (δ) e campo hiperfino (B_{hf}) dos ajustes espectrais para as amostras do testemunho do Rio Casqueiro. Espectros Mössbauer nas Figuras 8, 9, 10, 11 e 12.

	δ_1 (mm/s)	Δ_1 (mm/s)	AR ₁ (%)	δ_2 (mm/s)	Δ_2 (mm/s)	AR ₂ (%)	B_{hf3} (T)	δ_3 (mm/s)	AR ₃ (%)
Fc002	0,43 (1)	0,52 (2)	86	-	-	-	49,4 (2)	0,48 (1)	14
Fc003	0,47 (1)	0,54 (3)	95	1,32 (1)	2,80 (7)	5	-	-	-
Fc006	0,43 (1)	0,64 (6)	83	1,56 (3)	2,23 (4)	17	-	-	-
Fc102	0,42(1)	0,65 (1)	76	1,63 (3)	2,28 (6)	11	47,8 (5)	0,50 (5)	13
Fc222	0,35 (1)	0,62 (9)	80	1,54 (6)	2,3 (1)	20	-	-	-

As medidas Mössbauer à 4,2K, (espectros nas Figuras 8, 9, 10, 11 e 12; parâmetros de ajustes na Tabela 6) apresentaram sítios de Fe^{2+} e Fe^{3+} nas proporções 17% e 83%, respectivamente, para amostras de maior profundidade que 6 cm (datação de 1991 a 1993). A amostra com 3 cm de profundidade apresentou uma proporção de Fe^{3+} maior (95%) e de Fe^{2+} menor (5%). A amostra menos profunda (0 a 2 cm) apresentou dois sítios de Fe^{3+} , ausência de Fe^{2+} e um sexteto devido a uma presença provável de goethita. Assim, observamos um

aumento de oxidação das amostras inversamente proporcional à profundidade das mesmas, ou seja, as amostras mais recentes são as mais oxidadas. Nossos resultados são coerentes com resultados publicados por Drodts et al (1997) para sedimentos marinhos do Peru.

A presença de cátions de metais traço como Ti, V, Co, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Zr foram detectados e quantificados com medidas de PIXE. A combinação dos resultados de EM, com os resultados de PIXE permitiu modelar uma curva de susceptibilidade magnética sobre os dados experimentais. Os metais traço detectados contribuem para a susceptibilidade magnética em proporções diferentes, dependendo de sua concentração, solubilidade e valência. Sendo esta última importante, pois as contribuições diferem em valências diferentes. Usamos dados da literatura, procurando determinar quais são os cátions com ocorrência mais provável nos e a partir de suas contribuições para a susceptibilidade e concentrações relativas nas amostras, obtidas a partir de PIXE, foi possível modelar uma curva que se ajustou perfeitamente à curva de susceptibilidade magnética obtida. Para que esse ajuste fosse efetivado a contribuição do V foi desprezada, o que é justificado pela tendência do V em fazer ligações com compostos orgânicos. Concluimos, portanto, que nossos resultados de EM, PIXE e Susceptibilidade Magnética, estão em acordo e podem ser utilizados em modelos com o objetivo de estudar impactos ambientais. (Gomes and Varriale (2001)).

Referências

- Berquó, T. S.; Partiti, C. S. M. and Ernesto, M. (1999) Nature and Origin of the Magnetic Mineralogy of some South American sedimentary rocks: first results. *Mater. Sci. Forum*, **303**, 474.
- De Grave, E.; Bowen, L. H. and Weed, S. B. (1982) Mössbauer study of aluminum-substituted hematites. *J. Magn. Magn. Mater*, **27**, 98.
- De Grave, E.; Chambaere, D. G. and Bowen, L. H. (1983) Nature of Morin Transition in Al-substituted hematite. *J. Magn. Magn. Mater.*, **30**, 349.
- De Grave, E.; Verbeeck, A. E. and Chambaere, D. G. (1985) Influence of aluminum substitutions on the hematite lattice. *Phys. Letters*, **A107**, 181.
- De Grave, E.; Bowen, L. H.; Vochten, R.; and Vandenberghe, B. E. (1988) The effect of crystallinity Al substitution on the magnetic structure and Morin transition in hematite. *J. Magn. Magn. Mater.*, **72**, 141.
- Drodt, M.; Tratwein; A. X.; Köning, I.; Suess, E. and Kock, C. B. (1997) Mössbauer spectroscopic studies on the iron forms of deep-sea sediments. *Phys. Chem Min.*, **24**, 281.
- Fabris, J. D.; Coey, J. M. D.; De Jesus Filho, M. F.; Santana, D. P.; Goulart, A. T.; Fontes, M. F. and Curi, N. (1994) Mineralogical analysis of weathering mantle of tufite. *Hyper. Inter.*, **91**, 751.
- Ford, R.G.; Kemner, K.M. and Bertsch, P.M. (1999) Influence of sorbate-sorbent interactions on the crystallization kinetics of nickel and lead ferrihydrite coprecipates. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **63**, 39.
- Forsyth, J.B.; Hedley, I.G. and Johnson, C.E. J. (1968) The magnetic structure and hyperfine field of goethite (α -FeOOH). *J. Phys. C*, **1**, 179.
- Fysh, S.A. and Clark, P. E. (1982) Aluminous hematite: a Mössbauer study. *Phys. Chem. Miner.*, **8**, 257.

- Gálvez, N.; Barrón, V. and Torrent, J. (1999a) Effect of phosphate on the crystallization of hematite, goethite and lepidocrocite from ferrihydrite. *Clays Clay Mineral.*, **47**, 304.
- Gálvez, N.; Barrón, V. and Torrent, J (1999b) Preparation and properties of hematite with structural phosphorus, *Clays Clay Mineral.*, **47**, 375.
- Goldschmidt, V. M. (1937) The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. *J. Chem. Soc.*, **37**, 655.
- Gomes, A. G. and Varriale, M. C. (2001), *Modelagem de Ecossistemas; Uma Introdução*, Ed. Da USFM.
- Kundig, W.; Bommel, H.; Constabaris, G. and Lindquist, R.H. (1966) Some properties of supported small Fe₂O₃ particles determined by Mössbauer effect. *Phys. Rev.*, **142**, 327.
- Murad, E. and Schwertmann, U. (1983) The influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mössbauer spectra of goethite. *Clay Min.*, **18**, 301.
- Murad, E. (1985) The influence of aluminium substitution on the absorption of gamma-rays in hematite. *Phys. Letters A*, **111**, 79.
- Murad, E (1988), Properties and behavior of iron oxides as determined by Mössbauer spectroscopy in *Iron in soil and clay minerals*, D. Reidel Publishing Company, 309.
- Oliveira, S. M. B., Imbernon, R. A. L.; Partiti, C. S. M. and Rechenberg, H. R. (1996) Mössbauer spectroscopic study of iron oxides and oxyhydroxides in gossans. *Geoderma*, **73**, 245.
- Partiti, C. S. M.; Imbernon, R.A. L.; Franco, D. R.; Berquó, T.S. and Bevilacqua, J. E. (2002) Magnetic characterization of sediments of urban supply lakes in São Paulo, Brazil. *Hyp. Inter.*, **2002**, 453.
- Schwertmann, U.; Friedl, J. and Stanjek, H (1999) From Fe(III) ions to ferrihydrite and then to hematite. *J. Colloid Interface Sci.*, **209**, 215.
- Schwertmann, U.; Friedl, J.; Stanjek, H and Schulze, D. G. (2000) The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al-substituted hematite from ferrihydrite at 25°C and pH 4 to 7. *Clay and Clay Minerals.*, **48**, 159.

Van der Woode, F. and Dekker, A. J. (1966) Mössbauer effect in α -FeOOH. *Phys. Stat. Sol.*, **13**, 181.

Vempati, R. K.; Morris, R.V.; Lauer Jr., H.V. and Helmke, J. (1995) Reflectivity and other physicochemical properties of Mn-substituted goethites and hematites. *J. Geophys. Res.*, **100**, 3285.

9669645055

