

CARACTERIZACION MÖSSBAUER DE MINERALES DE HIERRO EN ROCAS NATURALES

Carolina Trujillo Sáenz y Víctor A. Peña Rodríguez

Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de
 San Marcos, Apartado 14-0149, Lima 14 - Perú
 d220061@unmsm.edu.pe d220046@unmsm.edu.pe

ABSTRACT: This work deals with the characterization study by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy of natural rocks with high content of iron oxides and iron compounds such as magnetite Fe_3O_4 and magnetite with chalcopirite $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{CuFeS}_2$. This study presents also a comparative study using X-ray diffraction. The diffraction pattern belonging to magnetite was analyzed with the Rietveld refinement method obtaining results that agree with the information available for natural samples. Mössbauer measurements at low temperatures were undertaken with the purpose of identifying the different structural sites for Fe ions in samples with high magnetite content.

Keywords: characterization of natural rocks, magnetite, chalcopirite, X-ray diffraction, Mössbauer effect.

SUMILLA: Este trabajo trata de la caracterización por espectroscopía Mössbauer por ^{57}Fe de rocas naturales con alto contenido de óxidos y compuestos de hierro tales como magnetita Fe_3O_4 y magnetita con calcopirita $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{CuFeS}_2$. También presenta un estudio comparativo mediante el uso de la difracción de rayos X. El difractograma de la muestra de magnetita fue analizado usando el método de refinamiento Rietveld, obteniendo resultados que coinciden con la información disponible para muestras naturales. Se realizaron medidas Mössbauer a bajas temperaturas con la finalidad de identificar los diferentes sitios estructurales de los iones de Fe en muestras con alto contenido de magnetita.

Palabras Claves: caracterización de rocas naturales, magnetita, calcopirita, difracción de rayos-X, efecto Mössbauer.

1.- INTRODUCCIÓN

Los elementos químicos más comunes en los compuestos constituyentes de los suelos se aprecian en la tabla siguiente:

Tabla 1. Abundancia de elementos químicos en la corteza de la Tierra

Elemento	Valor % medio en la corteza	Porcentaje en volumen	Compuestos más abundantes
O	46,60	93,77	SiO_2 (silice), FeO , Na_2O , CaO , MgO , TiO etc.
Si	27,72	0,86	Cuarzo (abundante en silice)
Al	8,13	0,47	Corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
Fe	5,00	0,43	Magnetita (Fe_3O_4), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), goethita (FeOOH), calcopirita (CuFeS_2 procede de menas de sulfuro).
Mg	2,09	0,29	Enstatita (MgSiO_3)
Ca	3,63	1,03	Calcinita (CaAl_2O_4)
Na	2,83	1,32	Albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)
K	2,59	1,83	Feldespatos (KAlSi_3O_8)

Teniendo en cuenta que el hierro, Fe, es un elemento relativamente abundante en la constitución de los suelos, ha sido de interés estudiar el comportamiento magnético de los minerales que contienen Fe. Para este fin la espectroscopía Mössbauer resulta ser una técnica apropiada.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para este estudio se utilizaron muestras de minerales de hierro que pertenecen a la colección de rocas de la Facultad de Geología de la U. N. M. de San Marcos. Se escogió estas muestras por corresponder a la clasificación de rocas naturales con alto contenido de compuestos de hierro y magnetita.

Se ha usado la técnica de espectroscopía Mössbauer, EM, que nos permite determinar los parámetros hiperfinos de dos muestras: i) magnetita (MAG) y ii) magnetita con calcopirita (CaFeCu), logrando una aceptable concordancia con respecto a resultados de trabajos realizados por otros investigadores en el tema^{1,2,3}.

Para confirmar el grado de composición en compuestos de hierro se pasó la muestra MAG 1R-X en polvo por difracción de rayos X usando radiación de $\text{CuK}\alpha$ y se hizo la identificación vía las tarjetas del JCPDS o del ASTM. Comparando con los difractogramas de rayos X respectivamente, se observa que las intensidades altas delineadas por los picos corresponden al óxido de magnetita confirmando que la roca contiene en mayor porcentaje el compuesto de hierro: magnetita.

Se usó la radiación de $\text{CoK}\alpha$ para otra muestra de magnetita, la MAG 2R-X y dado que su difractograma presentaba siete picos muy bien definidos, mostrando un fondo de fácil linearización, razones por las cuales se procedió a hacer un tratamiento de refinamiento por el método Rietveld usando el programa correspondiente.

Para tomar los espectros Mössbauer por transmisión se colocó 25 mg de muestra en polvo en un portamuestra circular de 8 mm de diámetro de diámetro. Estos espectros se tomaron a temperatura ambiente. Para llevar

a cabo un estudio comparativo del comportamiento magnético a bajas temperaturas de la magnetita sola y también para la magnetita - calcopirita se utilizó un crióstato enfriado con nitrógeno líquido. De esta manera se logró obtener espectros a varias temperaturas entre 87 K a 140 K.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Del análisis de los difractogramas se determinó que las muestras contenían el óxido de hierro⁴ magnetita. Los resultados del refinamiento del difractograma⁵ de la MAG2R-X, usando el método Rietveld, se presentan en las tablas 1. y 2. El refinamiento del difractograma mencionado permitió obtener los valores estructurales refinados, tal como el parámetro de red⁶ que es igual a 8.3963 Å, y que las posiciones equivalentes de los tres iones corresponden a las letras de Wychoff 8a, 16d y 32e, lo que indica que son 56 iones los que conforman la super celda; asimismo, se obtienen los índices de Miller y las intensidades relativas de los picos, confirmando que la muestra es de magnetita natural^{7,8}.

Los parámetros para los 13 picos refinados se presentan en la tabla 2., donde se observa una total correspondencia con los índices de Miller, los ángulos de posición y las distancias interplanares, cuyos valores, con una tolerancia de décimos de Angstrom, son iguales a los que consigna la tarjeta JCPDS de la magnetita con 26 picos. La tabla 2. incluye los resultados del refinamiento del difractograma de la muestra MAG2R-X, los que coinciden con los datos de la tarjeta JCPDS correspondiente a la magnetita natural.

En la figura 2. se muestra los espectros de las muestras MAG y CaFeCu; se observa los (subespectros) sextetos (A) y [B] que corresponden a los sitios tetraedral y octaedral respectivamente de la magnetita, y además en la CaFeCu se observa los subespectros de la calcopirita que son un sexteto y un doblete, cuyas siluetas y valores de sus parámetros hiperfinos magnéticos permanecen sin variación como se ve en las figuras 2. y 3., que se identifican con los datos de las tablas 2. y 3. respectivamente.

Tabla 2. Los parámetros experimentales estructurales refinados de la MAG 2R-X correspondientes a la magnetita.

Cantidad de átomos	Tipo de átomo	Letra de Wyckoff trabajo experm.	Letra de Wyckoff (ref.[7] Choice 2)	x/a	y/a	z/a	Factor de temperatura: B	Factor de ocupancia: S _o
8	Fe ⁺³	8a	8a	0,87500	0,87500	0,87500	0,80369	0,99834
16	Fe ⁺²	16d	16d	0,75000	0,50000	0,75000	0,12268	0,99785
32	O ⁻²	32e	32e	0,25420	0,25420	0,25420	0,54387	0,99779

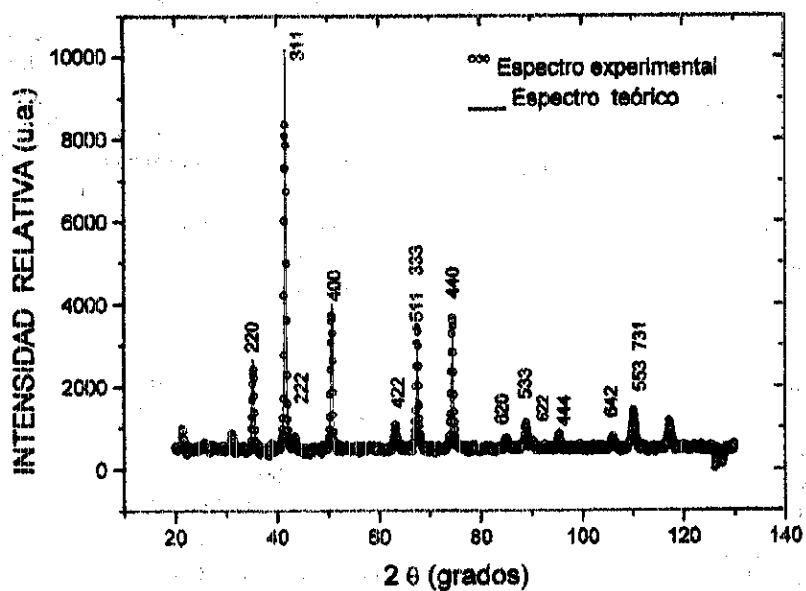


Figura 1. Los difractogramas experimental y teórico de la MAG 2R-X utilizando radiación CoK α , con el fondo linealizado y mostrando los índices de Miller para los picos de mayor intensidad.

Tabla 2 Los índices de Miller, las posiciones angulares 2θ y las distancias interplanares para el difractograma de la figura 01 refinado, incluyendo las distancias interplanares del JCPDS y las intensidades calculadas y observadas.

Pico N°	Índices de Miller $h k l$	Posición de los picos (2θ)	Distancia interplanar experimental refinada (Å)	Distancia interplanar en JCPDS* (Å)	Intensidad teórica calculada	Intensidad experimental obtenida
01	2 2 0	35,341	2,9(5)	2,967	5 120,0	5 552,0
02	3 1 1	41,708	2,5(2)	2,532	45 788,0	43 794,0
03	2 2 2	43,638	2,4(1)	2,424	1 634,0	1 370,0
04	4 0 0	50,813	2,0(9)	2,099	17 244,0	18 154,0
05	4 2 2	63,399	1,7(0)	1,715	1 609,0	1 933,0
06	5 1 1	67,715	1,6(1)	1,616	6 390,0	8 126,0
07	4 4 0	74,677	1,4(8)	1,484	16 690,0	20 156,0
08	6 2 0	85,337	1,3(2)	1,328	1 482,0	1 701,0
09	5 3 3	89,266	1,2(7)	1,281	3 095,0	4 250,0
10	6 2 2	90,560	1,2(6)	1,266	1 216,0	1 282,0
11	4 4 4	95,832	1,2(1)	1,212	1 474,0	2 473,0
12	6 4 2	106,518	1,1(2)	1,122	702,0	1 054,0
13	7 3 1	110,687	1,0(9)	1,093	2 305,0	3 059,0

Nota: Se ha usado la tarjeta # 19-629 refinado en el año 1975.

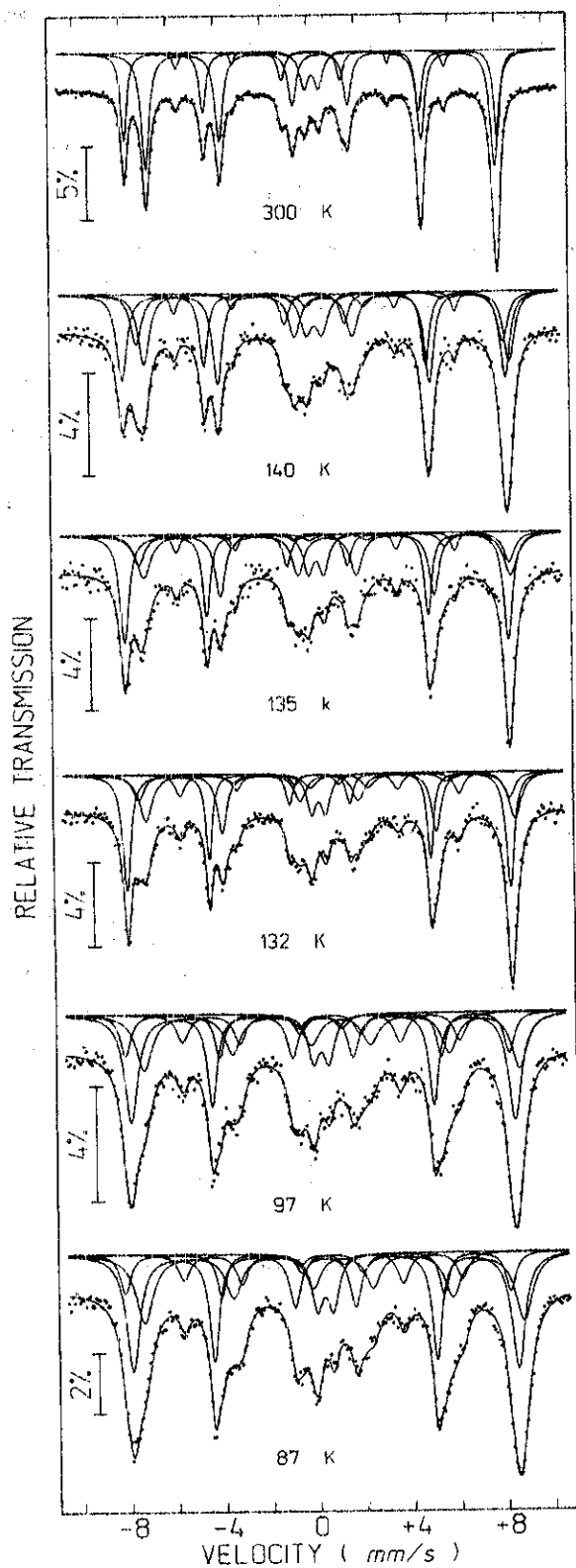


Figura 5. Cuadro de los espectros y subspectros Mössbauer del mineral magnetita - calcopirita, $CaFeCu$ a TA y a temperaturas menores.

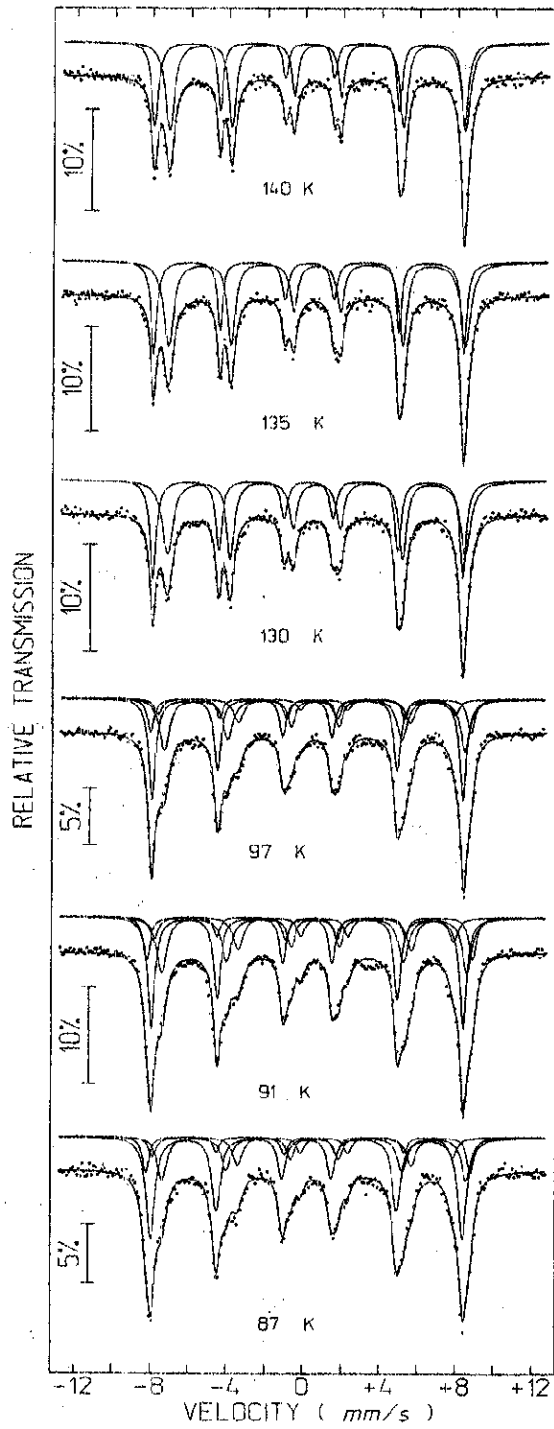


Figura 4. Cuadro de los espectros de la muestra MAG a bajas temperaturas.

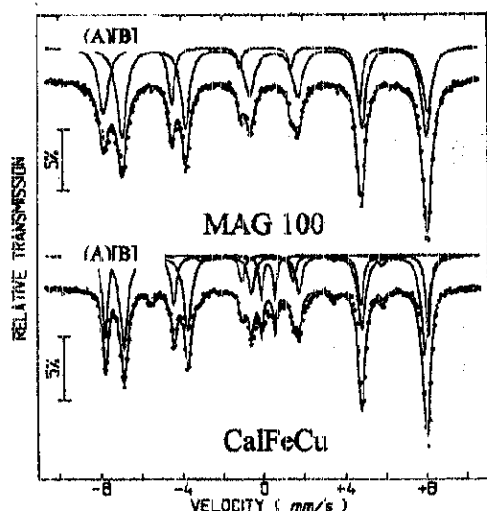


Figura 2. Espectros Mössbauer de las muestras MAG y CaFeCu a temperatura ambiente mostrando los subspectros que los constituyen.

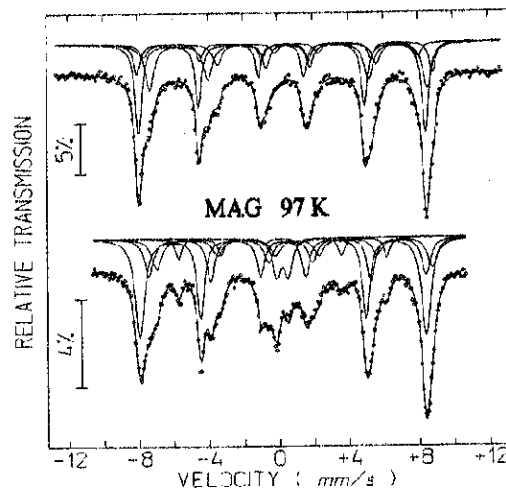


Figura 3. Cuadro comparativo de los espectros y subspectros de MAG y CaFeCu a 97 K.

La figura 3. muestra los espectros a bajas temperaturas, los cuales coinciden en el aumento del número de sextetos necesarios para el ajuste de la magnetita. El espectro de la muestra Mag 97K ajusta con dos sextos más, y con un sexteto más la magnetita en la muestra CaFeCu 97K. En la siguiente figura 4. los subspectros de la magnetita a 140 K se ven de igual tamaño⁹. Este efecto se da por encima de la temperatura de Verwey de 120 K.

Por debajo de 120 K se observa el comportamiento de cambio de fase magnética en ambas muestras que de dos sextetos colapsan en un solo sexteto, como se aprecia comparativamente en las figuras 4. y 5. Los espectros teóricos requieren de dos sextetos y un sexteto¹⁰ adicionales respectivamente para ajustar sus espectros experimentales que simulan ser sextetos.

4. CONCLUSIONES

1. Mediante el refinamiento Reitveld se confirmó que la celda unitaria de la magnetita consta de 56 átomos los cuales se encuentran representados por tres iones

en posiciones equivalentes, y su parámetro de red es 8.3963 Å.

2. Los parámetros hiperfinos ajustados del espectro Mössbauer de la muestra conteniendo magnetita a temperatura ambiente son: campos magnéticos hiperfinos (B_{hf}): 49.1 T y 46.2 T; corrimientos isoméricos δ^{57}/Fe : 0.257 mm/s y 0.682 mm/s; y corrimientos cuadrupolares (2ϵ): 0.05 mm/s y 0.06 mm/s.

3. Los parámetros hiperfinos ajustados del espectro Mössbauer de la muestra magnetita-calcopirita a temperatura ambiente, para la componente magnetita son: (B_{hf}): 49.3 T y 46.1 T; δ^{57}/Fe : 0.29 mm/s y 0.66 mm/s, y (2ϵ): - 0.04 mm/s y 0.00 mm/s. Y, para la componente calcopirita los parámetros del sexteto son: (B_{hf}): 35.4 T, δ^{57}/Fe 0.25 mm/s; y (2ϵ) es - 0.03 mm/s; y para el doblete δ^{57}/Fe es 0.31 mm/s y el desdoblamiento cuadrupolar eléctrico (ΔE_Q) es - 0.60 mm/s.

4. Con la técnica Mössbauer se observó, en el intervalo de temperaturas entre 87K hasta 140K, el comportamiento de transición de fase magnética de las muestras que contienen magnetita. En este rango de

medición, los dos sextetos colapsaron en un solo sexteto. Para la magnetita y la magnetita-calcopirita se requieren de 4 y 3 sextetos respectivamente para los iones en posiciones equivalentes; la estructura cúbica se ha cambiado en otra estructura, la ortorrómbica, que da confirmación al análisis por difracción de rayos X¹⁶.

5. REFERENCIAS

1. A.K. Singhivi, G.N. Rao, T.M. Srinivasan K.V.G.K. Gokhale. *Hyp. Int.* 29/:1161-1164 (1986).
2. E. Murad y J. H. Johnston. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Vol. 2. Plenum Press, p.507 - 561 (1987).
3. A. E. Mijovilovich, Tesis doctoral, U. N. de Buenos Aires. Asesora: Dra. Celia Saragovi (1997).
4. G. W. Brindley G.W. y G. Brown. X-ray identification and crystal structure of clay minerals. The Mineralogical Society, London, p. 361-375 (1951).
5. R. A. Young R.A., A. C. Larson y C.O. Paiva Santos. DBWS-9807. Program for Rietveld Analysis of X-ray and Neutron Power Diffraction Patterns, Georgia Institute of Technology, Atlanta (1998).
6. W. G. Wyckoff. R. *Crystal Structures*. Vol. 3/:75-76 (1965).
7. T. Hahn. *International Tables for Crystallography*. Fourth revised edition. Vol. A. Space -Group Symmetry. International Union of Crystallography. pp. 686 - 693 (1996).
8. R. J. Hill., J. R. Craig y G. V. Gibbs. *Phys. Chem. Minerals*, 4/: 317-329. (1979).
9. C. M. Srisvastava, S. N. Shringi y M. V. Babu. *Phys. Stat. Sol. (a)* 65/:731-735 (1981).
10. W. C. Hamilton. *Phys. Rev.* 110/:1050-1057 (1958).
11. N. H. Gangas, A. Simopoulos. A. Kostivas, J. Yassogloutn y S. Filippakis. *Clays and Clay Minerals*. 24/:151-160 (1972)
12. W. Kunding, H. Bommel, G. Constabari y R. H. Lindqvist. *Phys. Rev.* 142/:347-(1966).
13. Ch. Janot y P. Delcroix. *J. Phys.* 35/C-6:557 (1974).
14. S.Morup. "Paramagnetic and Superparamagnetic Relaxation Phenomena Studied by Mössbauer Spectroscopy". Disertación Doctoral, Technical University of Denmark, Lyngby (1980).
15. J.L.Dormann, C. Djeta-Mariadassou y V.A.M. Bravers. *Memorias de ICAME*, p. 196-198 (1981)

Tabla 4. Parámetros hiperfinos de los espectros Ca¹⁰⁰FeCu a temperatura ambiente y temperaturas menores.

T K	Sitios	$\delta^{57}\text{Fe}$ mm/s	2ϵ mm/s	B_{hf} T	Γ mm/s	Area %	$\delta^{57}\text{Fe}$ mm/s	ΔE_Q mm/s	Γ mm/s	Area %
300	A	0.29	-0.04	49.3	0.33	31.1				
	B	0.66	0.00	46.1	0.40	55.2				
	C	0.25	0.03	35.4	0.31	4.6	0.31	-0.60	0.46	8.39
140	A	0.33	-0.04	50.5	0.45	31.9				
	B ₁	0.64	-0.02	48.4	0.61	35.0				
	B ₂	1.04	-0.37	48.2	0.63	18.9				
135	C	0.32	-0.05	37.1	0.36	6.8	0.33	-0.68	0.61	8.20
	A	0.33	-0.04	50.6	0.41	38.6				
	B ₁	0.71	-0.12	48.8	0.62	30.3				
132	B ₂	1.01	-0.47	48.4	0.71	17.2				
	C	0.29	-0.01	36.7	0.41	6.1	0.29	-0.66	0.52	7.83
	A	0.33	-0.4	50.6	0.36	37.2				
97	B ₁	0.66	-0.20	48.9	0.61	25.5				
	B ₂	1.01	-0.37	48.7	0.70	19.5				
	C	0.30	0.11	36.9	0.36	10.4	0.31	-0.60	0.48	7.65
87	A	0.27	0.01	50.6	0.58	38.6				
	B ₁	0.42	-0.55	50.6	0.63	15.1				
	B ₂	0.94	-0.39	49.5	0.85	27.5				
85	C	0.27	0.05	36.6	0.62	11.8	0.29	0.66	0.57	7.00
	A	0.35	0.001	50.8	0.57	40.5				
	B ₁	0.37	0.61	50.7	0.62	12.3				
[11]	B ₂	0.91	-0.37	50.0	0.89	31.0				
	C	0.27	0.04	36.7	0.55	8.8	0.34	0.70	0.60	7.68

Tabla 3. La magnetita y los parámetros hiperfinos de sus espectros a temperaturas menores que 1A.

T K	Sitios	$\delta^{57}\text{Fe}$ mm/s	2ϵ mm/s	B_{hf} T	Γ mm/s	Area %
300	A - Fe ²⁺	0.257	0.05	49.1	0.318	37.4
	B - Fe ²⁺	0.682	0.06	46.2	0.572	62.6
140	A - Fe ²⁺	0.316	0.003	50.50	0.338	39.60
	B - Fe ²⁺	0.738	-0.011	48.23	0.415	60.40
135	A - Fe ²⁺	0.325	-0.026	50.49	0.393	38.61
	B - Fe ²⁺	0.746	0.000	48.42	0.497	61.39
130	A - Fe ²⁺	0.321	-0.015	50.55	0.393	43.11
	B - Fe ²⁺	0.756	0.000	48.58	0.510	56.89
97	A - Fe ²⁺	0.208	0.010	50.69	0.384	41.66
	B ₁ - Fe ²⁺	0.418	-0.053	52.26	0.428	12.11
91	B ₂ - Fe ²⁺	0.600	-0.006	49.07	0.489	31.64
	B ₃ - Fe ²⁺	0.627	-0.925	48.44	0.487	12.59
87	A - Fe ²⁺	0.210	-0.007	50.66	0.384	40.90
	B ₁ - Fe ²⁺	0.418	-0.053	52.26	0.428	12.11
85	B ₂ - Fe ²⁺	0.600	-0.006	49.07	0.4879	31.64
	B ₃ - Fe ²⁺	0.627	-0.925	48.44	0.487	12.59
[11]	A - Fe ²⁺	0.219	0.004	50.67	0.484	48.52
	B ₁ - Fe ²⁺	0.351	-0.101	52.77	0.428	12.49
[11]	B ₂ - Fe ²⁺	0.574	-1.14	48.74	0.487	14.98
	B ₃ - Fe ²⁺	0.614	-0.012	49.40	0.486	24.01
[11]	A - Fe ²⁺	0.60±0.10	-0.2±0.2	51±2		
	B ₁ - Fe ²⁺	0.88±0.15	-1.9±0.02	47±3		
[11]	B ₂ - Fe ²⁺	0.88±0.15	-1.9±0.02	47±2		