

1. MINERAIS MAGNÉTICOS

A rocha é composta por um agregado de minerais, na maior parte, diamagnéticos e paramagnéticos. Somente uma pequena parte é capaz de contribuir para as propriedades magnéticas das rochas. Os mais importantes fatores que influenciam o magnetismo das rochas são: o tipo do mineral magnético, o tamanho do grão e suas anisotropias magnéticas e a maneira pela qual ele adquiriu uma magnetização remanente. Veremos a seguir uma síntese dos minerais magnéticos presentes nas rochas e suas principais características.

1.1 ÓXIDOS DE FERRO E TITÂNIO

Os minerais mais importantes encontrados na natureza são os óxidos de ferro e titânio. A estrutura cristalina destes minerais consiste de uma rede de íons de oxigênio, cujos espaços intersticiais são ocupados, de forma regular, por íons de ferro ferroso (Fe^{2+}), íons de ferro férrico (Fe^{3+}) e titânio (Ti^{4+}). A proporção relativa destes três íons determina as propriedades ferromagnéticas do mineral.

Estes minerais são representados no sistema ternário da **Figura 1.1**. Nos vértices do ternário encontramos os minerais Rutilo (TiO_2), Wustita (FeO) e a hematita (Fe_2O_3). Duas características básicas marcam o ternário: (i)- a concentração de ferro diminui da base (onde encontramos somente íons de ferro e oxigênio) para o topo (onde encontramos somente íons de titânio e oxigênio) do ternário e (ii) o grau de oxidação aumenta da esquerda para a direita (direção das setas indicadas na **Figura 1.1**). Neste processo de oxidação íons ferrosos (Fe^{2+}) são substituídos por íons férricos (Fe^{3+}). Podemos citar como exemplo os três minerais representados na base do ternário: wustita, magnetita e hematita. Como o íon de oxigênio apresenta valência '-2', o íon de ferro da wustita (FeO) deve ter valência '+2', isto é, um íon ferroso (Fe^{2+}). A magnetita (Fe_3O_4) apresenta três íons de ferro e quatro íons de oxigênio. Para a conservação da valência dos íons de oxigênio (-8), a magnetita deve ser composta por dois íons de Fe^{3+} (férrico) e um íon de Fe^{2+} (ferroso) para cada unidade da fórmula química da magnetita. A hematita (Fe_2O_3) apresenta dois íons de ferro e três de oxigênio. Para a conservação da valência dos íons de oxigênio (-6) a

hematita deve ser composta por dois íons de Fe^{3+} (férico) para cada unidade de fórmula química da hematita.

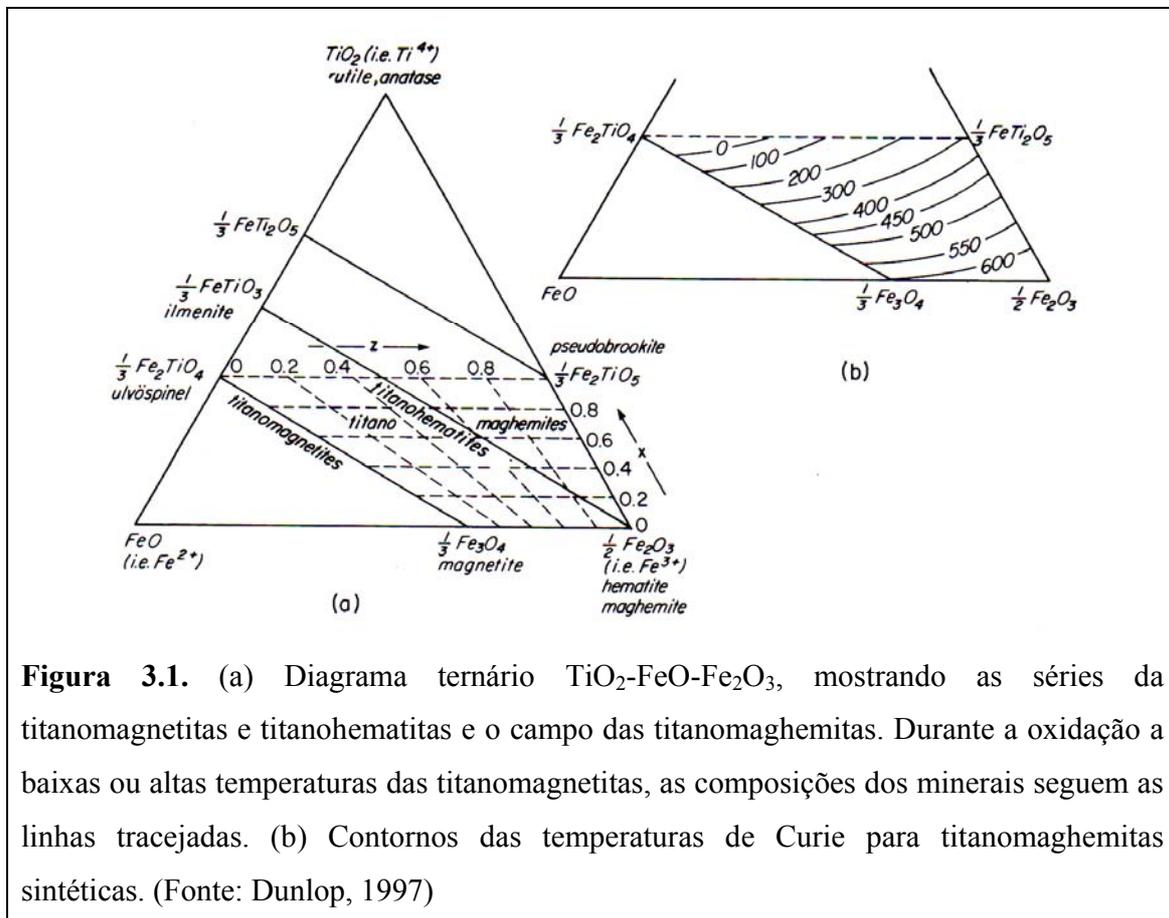


Figura 3.1. (a) Diagrama ternário $\text{TiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$, mostrando as séries da titanomagnetitas e titanohematitas e o campo das titanomaghemitas. Durante a oxidação a baixas ou altas temperaturas das titanomagnetitas, as composições dos minerais seguem as linhas tracejadas. (b) Contornos das temperaturas de Curie para titanomaghemitas sintéticas. (Fonte: Dunlop, 1997)

Somente uma parte dos minerais do ternário da **Figura 1.1** apresenta propriedades ferromagnéticas. Estes minerais definem duas séries: a série da titamagnetitas ($\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, onde x indica a concentração de titânio) e a série das titanohematitas ($\text{Fe}^{2+}_y\text{Fe}^{3+}_{2-2y}\text{Ti}^{4+}_y\text{O}^{2-}_3$, onde y indica a concentração de titânio). A série das pseudo-broquitas, também mostrada na **Figura 1.1**, é composta por minerais paramagnéticos à temperatura ambiente e não são capazes de portar magnetização remanente não sendo, portanto, importante para o paleomagnetismo.

As titanomagnetitas e titanohematitas, em altas temperaturas, formam séries de solução sólida para todos os valores de concentração de titânio. Entretanto, composições intermediárias só sobrevivem se o resfriamento for rápido. Podemos citar como exemplo as

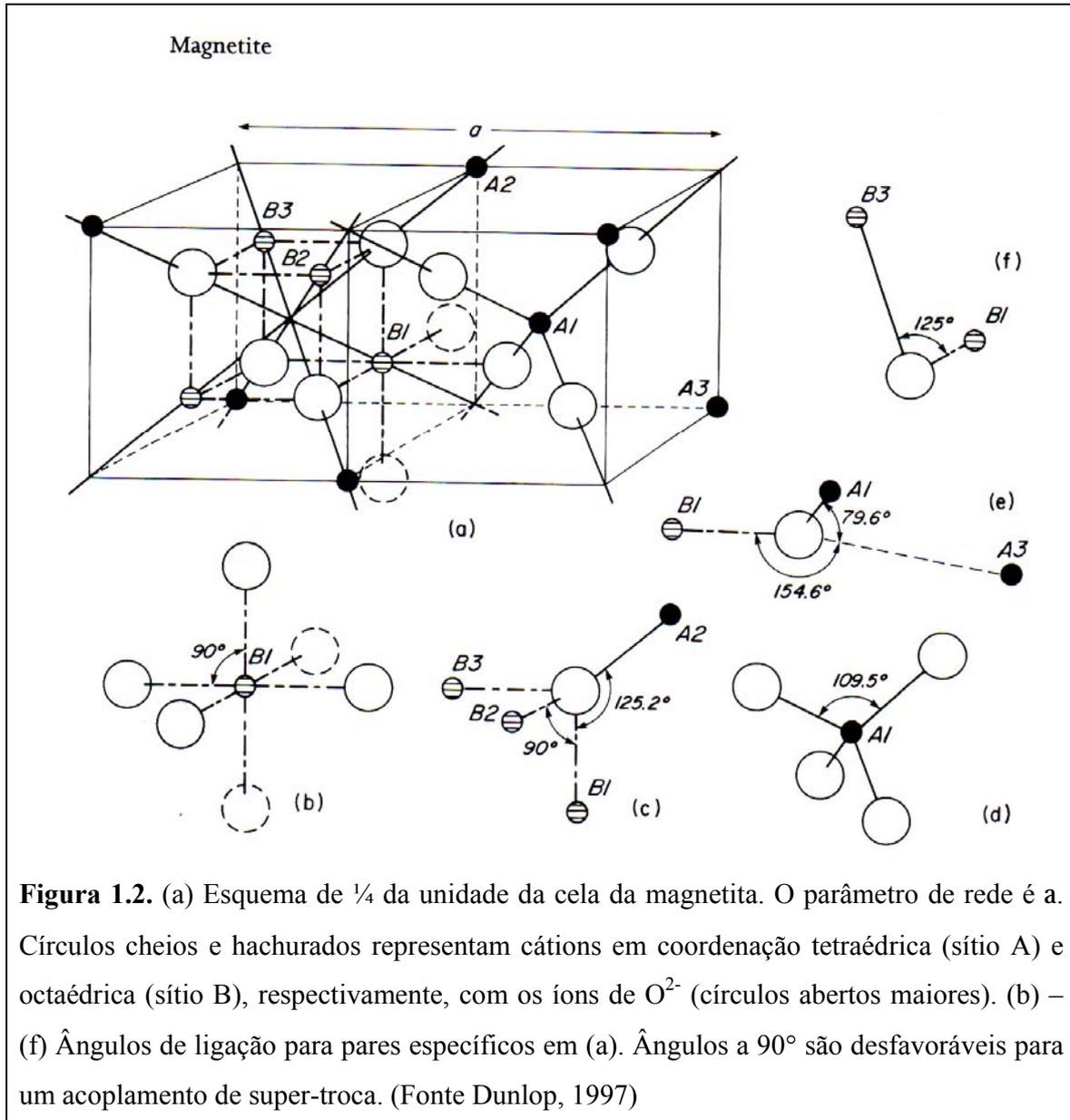
‘pillow lavas’ submarinas, as quais são resfriadas rapidamente quando entram em contato com a água do mar e formam fases simples de TM60 (titanomagnetita com 60% de titânio). Quando o resfriamento é lento, ocorre o processo de exsolução, o qual resulta no intercrescimento de uma fase rica em titânio (ilmenita) e outra fase rica em ferro (Magnetita ou hematita). O resultado para as titanomagnetitas é a formação de lamelas de ilmenita intercaladas com lamelas de magnetita. Este processo de oxidação em altas temperaturas é chamado de oxidação deutérica e tem implicações importantes para a estabilidade dos minerais magnéticos (vide capítulo sobre estabilidade magnética). Outro processo de oxidação ocorre a baixas temperaturas e recebe o nome de maghemitização. Este processo resulta normalmente de intemperismo a baixas temperaturas.

1.2 MAGNETITA

A magnetita é o mineral ferrimagnético mais importante da natureza e está presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Este mineral representa um dos extremos da série das titanomagnetitas (quando $x = 0$). Assim, sua fórmula química é Fe_3O_4 , sendo dois íons de Fe^{3+} e um íon de Fe^{2+} . A magnetita apresenta estrutura espinélio inversa formando uma rede cúbica de face centrada. A cela unitária é formada por um conjunto de quatro unidades como a que é mostrada na **Figura 1.2**. Cada cela é composta por sítios tetraédricos A e sítios octaédricos B. Nos sítios A encontramos oito íons de Fe^{3+} cada um fazendo ligações com quatro íons de oxigênio na forma de tetraedros e nos sítios B encontramos 16 íons de ferro (8Fe^{2+} e 8Fe^{3+}), cada íon fazendo ligações com 6 íons de oxigênio na forma de octaedros (**Figura 1.2**).

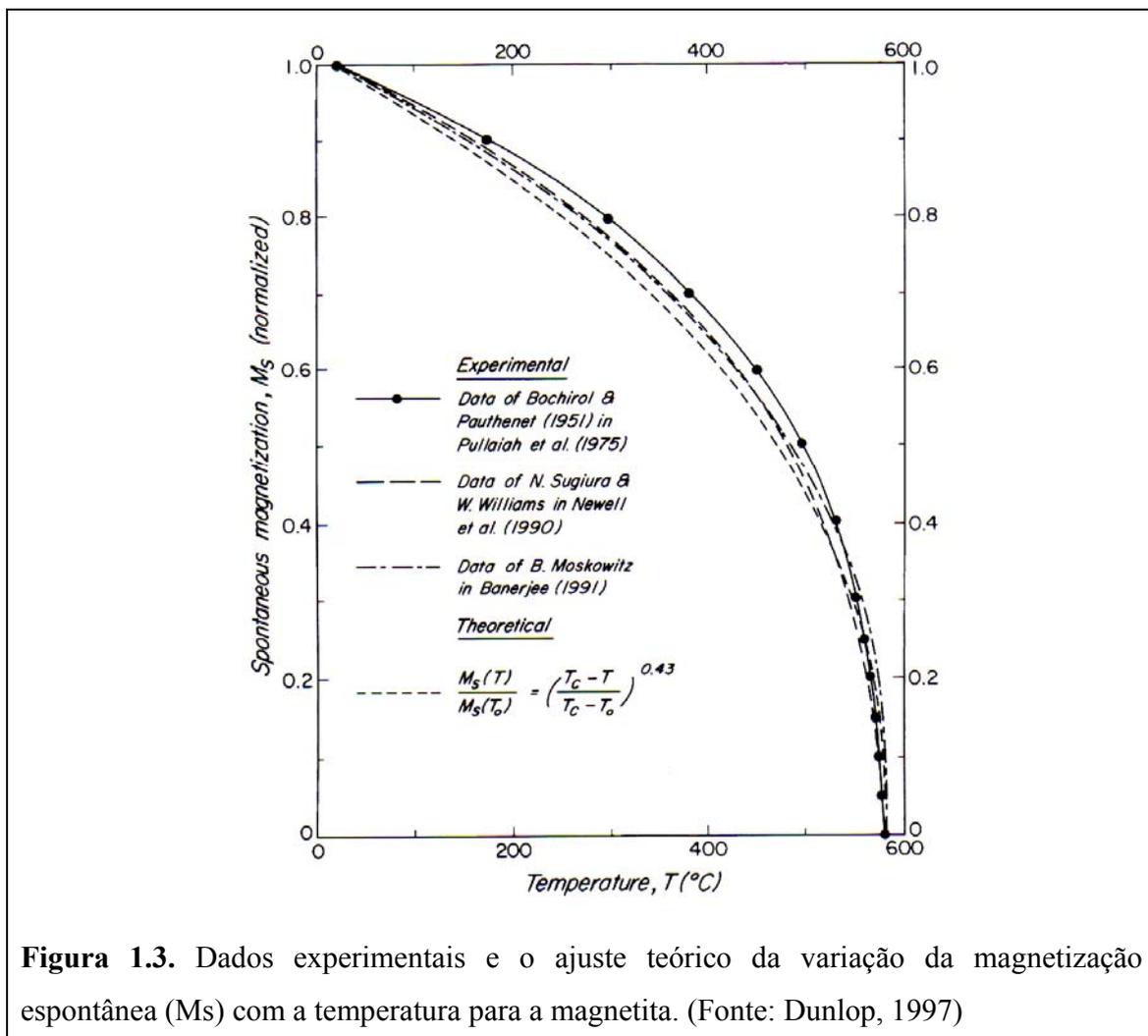
As ligações entre os íons de ferro se fazem através dos íons de oxigênio. Estas ligações ocorrem em vários ângulos, como mostra a **Figura 1.2**. Por exemplo, a ligação $\text{B}_1\text{-O}^{2-}\text{-B}_2$ ocorre a 90° e a ligação $\text{B}_1\text{-O}^{2-}\text{-A}_2$ ocorre a $125,2^\circ$. Esta última ligação produz a interação de troca negativa mais forte e define o caráter ferrimagnético da magnetita. A interação a 90° , também negativa, é menos efetiva. Em ordem decrescente de interação (bem mais fracas) estão as ligações $\text{A}_1\text{-O}^{2-}\text{-A}_3$ a $79,6^\circ$, $\text{A}_3\text{-O}^{2-}\text{-B}_1$ a $154,6^\circ$ e $\text{B}_1\text{-O}^{2-}\text{-B}_3$ a $125,0^\circ$, respectivamente.

Na temperatura absoluta (0 K), o momento magnético resultante por fórmula de Fe_3O_4 é 4.1 m_B , valor muito próximo do momento magnético do íon Fe^{2+} , onde quatro spins não emparelhados estão presentes na camada 3d.



A magnetita apresenta uma magnetização de saturação $M_S = 480 \text{ kA/m}$ na temperatura ambiente e sua variação com a temperatura ($M_S \times T$) exhibe a forma do tipo Q (**Figura 1.3**). Esta curva define a temperatura de Curie da magnetita como sendo de

aproximadamente 580°C. A magnetita apresenta uma transição quando submetida a baixas temperaturas. Abaixo de 120 K há um ordenamento dos íons de Fe²⁺ e Fe³⁺ na sub-rede octaédrica e a unidade de cela é ligeiramente distorcida da simetria cúbica para monoclinica. Acima de 120 K o ordenamento se quebra, havendo um pulso contínuo de um elétron de um Fe²⁺ para o seu vizinho Fe³⁺ do sítio B, convertendo o Fe²⁺ para Fe³⁺ e vice-versa. Todas as direções <1,0,0> serão equivalentes e a rede é perfeitamente cúbica. Esta transição é denominada de Transição de Verwey (T_V) e a mobilidade do elétron converte a magnetita de um isolante elétrico a um semiconductor. Acima da T_V quebra-se a ordenação da rede B, de tal modo que podemos associá-la a uma população Fe^{2,5+}, isto é, cada sítio é ocupado metade do tempo por Fe²⁺ e outra metade do tempo, por Fe³⁺.



A constante de anisotropia magnetocristalina K_1 da magnetita é negativa e tem o valor de $1,35 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ a temperatura ambiente. Durante o resfriamento em baixas temperaturas, a constante anisotrópica aumenta e é zero a 135 K. A temperatura onde isto ocorre (15°C acima da temperatura de Verwey) é chamada de ponto isotrópico (T_I). As propriedades magnéticas dependentes da anisotropia magnetocristalina (magnetização remanente, suscetibilidade magnética, coercividade) mudam abruptamente em torno da T_I (**Figura 1.4**). Portanto, o registro da variação de uma destas propriedades durante o resfriamento a baixas temperaturas representa um método útil para se identificar magnetita em rochas. Note, entretanto, que grãos alongados de magnetita não devem, a princípio, apresentar a transição na remanência ou na suscetibilidade, pois sua anisotropia é determinada pela forma da partícula (anisotropia de forma).

É interessante notar que uma fração da remanência inicial é sempre recuperada após o ciclo a baixas temperaturas, qualquer que seja o tamanho ou a forma dos grãos de magnetita. Esta fração é chamada de memória a baixas temperaturas. A memória é maior para grãos SD controlados pela forma e decresce com o aumento do tamanho do grão. Este fato é a base para a desmagnetização a baixas temperaturas da remanência portada por grãos de multidomínio.

A anisotropia magnetoestrictiva contribui menos para a coercividade da magnetita. A constante anisotrópica magnetoestrictiva de saturação (λ_s) determinada para um conjunto de grãos de magnetita distribuídos ao acaso vale $35,8 \times 10^{-6}$. Uma tensão uniaxial $\sigma = 10 \text{ MPa}$ produzirá coercividades em torno de 2 mT. Como forma comparativa, a anisotropia magnetocristalina produz uma coercividade em torno de 15 mT. Todavia, para grãos elipsoidais, as coercividades associadas à anisotropia de forma superam em muito as produzidas pelas anisotropias magnetocristalina e magnetoestrictiva.

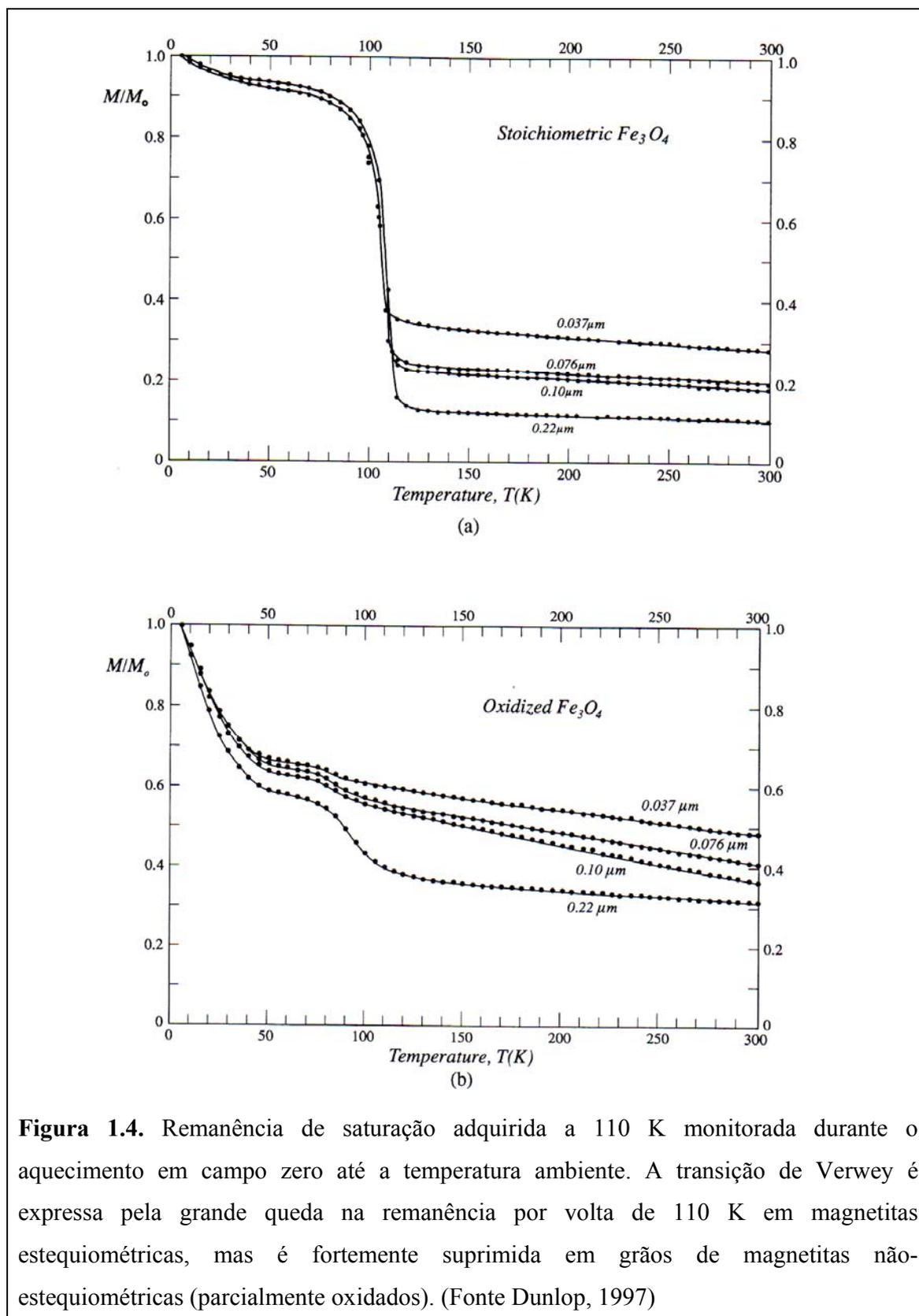


Figura 1.4. Remanência de saturação adquirida a 110 K monitorada durante o aquecimento em campo zero até a temperatura ambiente. A transição de Verwey é expressa pela grande queda na remanência por volta de 110 K em magnetitas estequiométricas, mas é fortemente suprimida em grãos de magnetitas não-estequiométricas (parcialmente oxidados). (Fonte Dunlop, 1997)

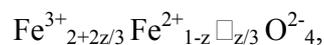
1.3 MAGHEMITA

A maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) é o equivalente oxidado da magnetita. A letra γ é usada para diferenciá-la da hematita, a qual apresenta a mesma fórmula química. Tal como a magnetita, ela apresenta estrutura espinélio inversa formando uma rede cúbica de face centrada. Durante o processo de oxidação um íon de Fe^{2+} sai do sítio B deixando uma vacância na rede cristalina e outro íon de Fe^{2+} se transforma em Fe^{3+} . Assim, podemos representar a maghemita pela fórmula estrutural $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]\text{O}^{2-}_4$. Se supusermos que o momento magnético associado a um íon Fe^{3+} do sítio A está oposto ao de outro íon Fe^{3+} do sítio B, isto significa que para cada $8/3$ de Fe^{3+} (total de íons Fe^{3+} da fórmula acima) sobram $2/3$ de íons Fe^{3+} em que seus momentos magnéticos são responsáveis pelo ferrimagnetismo da maghemita. Já para cada fórmula química da maghemita Fe_2O_3 , $1/2\text{Fe}^{3+}$ é responsável pelo ferrimagnetismo, o que gera um momento magnético de $1/2 \times 5m_B = 2,5m_B$ por fórmula.

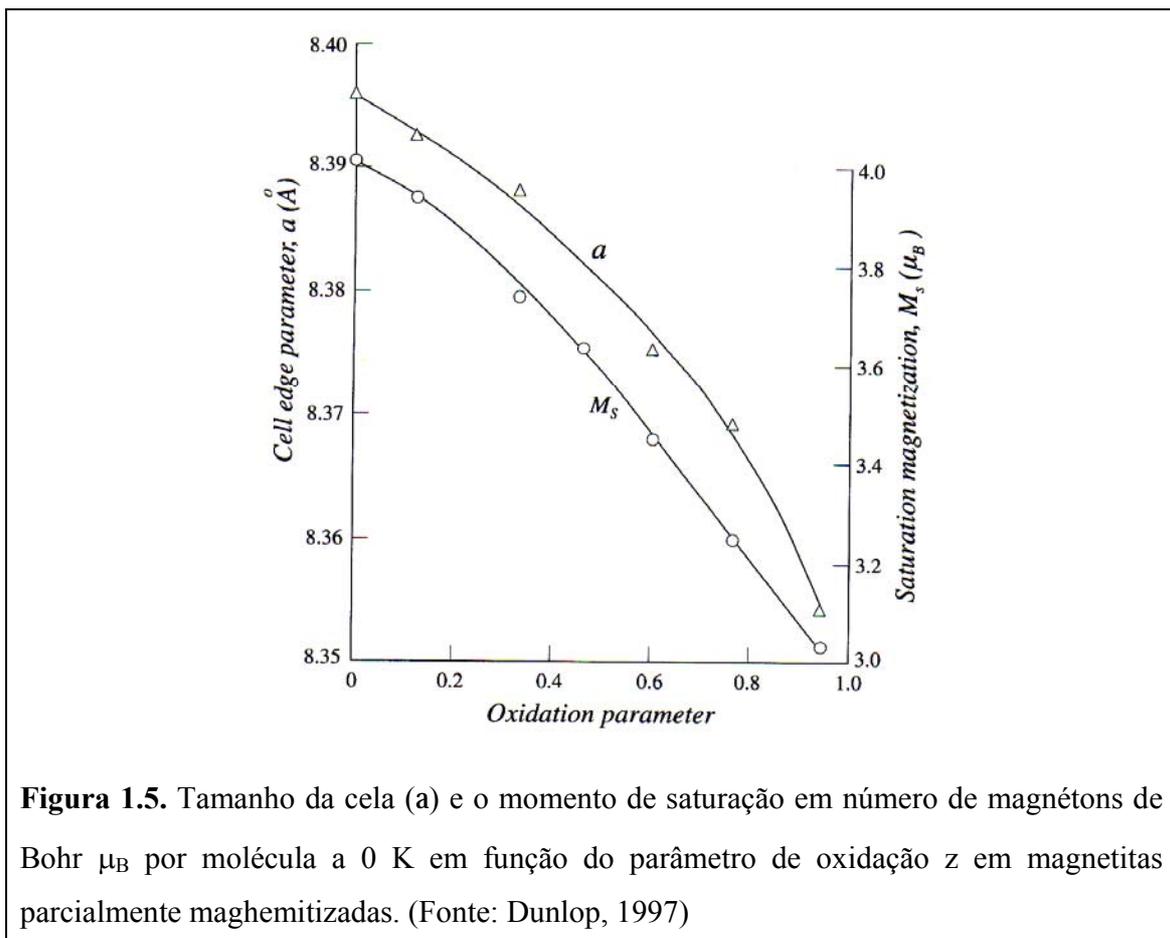
A magnetização de saturação da maghemita é de 380 kA/m. A temperatura de Néel (T_N) mais aceita para este mineral é de 645°C , embora na literatura existam determinações entre 470°C e 695°C . Esta variação decorre da dificuldade em se determinar a temperatura de Néel para a maghemita, pois ela é metaestável. Ela inverte para a estrutura da hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) quando aquecido no vácuo ou no ar. O tamanho do grão, o grau de oxidação e a incorporação de impurezas na rede cristalina podem influenciar a temperatura de inversão ($T_{inv.}$). Assim, existem determinações variadas da $T_{inv.}$, desde 250°C até valores maiores do que 750°C . Sendo T_N maior do que $T_{inv.}$, a determinação de temperatura de Neel é feita de forma indireta, utilizando maghemita com inclusões de outros elementos (por exemplo, Na e Al) e extrapolando-se o valor para a maghemita sem inclusões.

A constante de anisotropia magnetocristalina K_1 da magnetita é negativa e tem o valor de $4,6 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ (aproximadamente $1/3$ do valor da magnetita) a temperatura ambiente. A constante anisotrópica magnetostrictiva de saturação (λ_s) vale $-8,9 \times 10^{-6}$, valor este que corresponde a menos de $1/3$ do valor da magnetita e é de sinal oposto.

Uma magnetita parcialmente oxidada tem a seguinte fórmula estrutural:



onde z representa o grau de oxidação. Para $z = 1$ esta fórmula representa a maghemita ($\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{3+}_{5/3}\square_{1/3}]\text{O}^{2-}_4$) e para $z = 0$, esta fórmula representa a magnetita ($\text{Fe}^{3+}_2\text{Fe}^{2+}\text{O}^{2-}_4$) sem oxidação. A **Figura 1.5** mostra que o momento de saturação diminui de 4 m_B , caso da magnetita ($z = 0$), para valores próximos a 3 m_B quando $z = 0,95$. Esta mesma figura mostra que o comprimento do tamanho da cela (indicado pela letra a) também diminui com a oxidação, pois íons de Fe^{2+} de tamanho $0,83\text{Å}$ são substituídos por íons de Fe^{3+} de tamanho $0,67\text{Å}$. Os valores de a variam de $8,395$ para $z = 0$ a $8,355$ para $z = 1$. Imperfeições do cristal, uma área de superfície específica grande e as presenças de fraturas e de água são fatores que promovem a oxidação. Entretanto, o processo de oxidação é lento podendo ser diferenciado dentro do grão de magnetita. A **Figura 1.6** mostra um grão de magnetita de aproximadamente $30 \mu\text{m}$ de tamanho, onde a presença de fraturas facilitou a oxidação da parte externa do grão, sendo que sua parte interna está preservada.



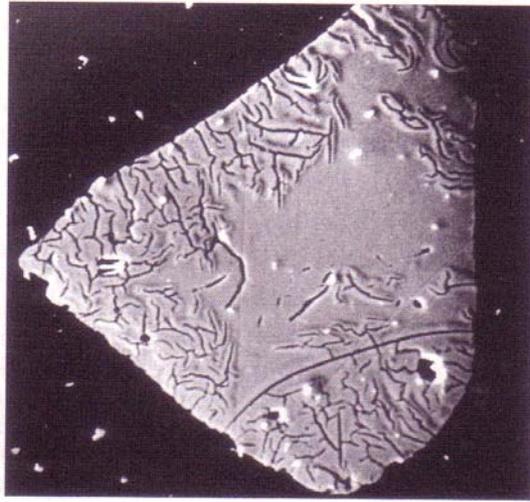


Figura 1.6. Maghemitização e fissuras de superfície em um cristal de magnetita de tamanho $\sim 30 \mu\text{m}$. A maghemitização não é uniforme através do cristal.

A presença de maghemita é facilmente detectada através das curvas termomagnéticas, pois as propriedades magnéticas do mineral variam bastante quando ele passa pela temperatura de inversão e se transforma em hematita (**Figura 1.7**).

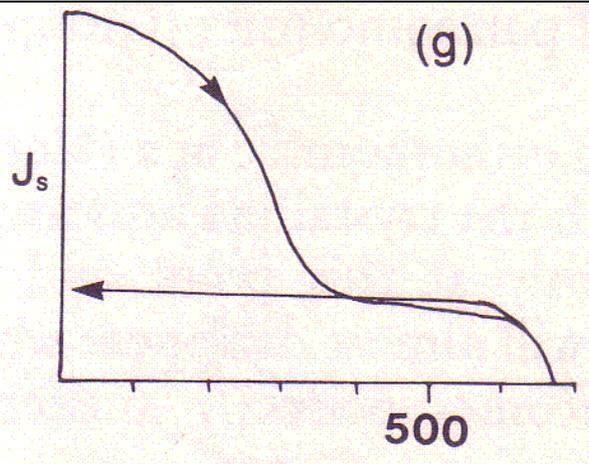


Figura 1.7. Curva termomagnética obtida para a maghemita, a qual se converte para hematita durante o aquecimento. Intensidade de magnetização (J_s) x Campo magnético (em mT) (Fonte: Piper, 1987)

1.4 SÉRIE DAS TITANOMAGNETITAS

A série das titanomagnetitas apresenta fórmula química $\text{Fe}_{3-x}\text{Ti}_x\text{O}_4$, onde o valor de x indica a concentração de titânio. Os extremos da série são representados pela magnetita (Fe_3O_4) e o ulvospinélio (Fe_2TiO_4), respectivamente, para $x = 0$ e para $x = 1$. Quando caminhamos no sentido crescente de x , cada íon de Ti^{4+} substitui um íon de Fe^{3+} e outro íon de Fe^{3+} se transforma em um íon de Fe^{2+} , isto é, dois íons de Fe^{3+} são substituídos por um íon de Ti^{4+} e um íon de Fe^{2+} .

A presença de Ti enfraquece o acoplamento de troca entre os íons de ferro, de modo que, a temperatura de Curie (T_C) diminui quase linearmente com o aumento de x (**Figura 1.8**). Esta figura mostra também que o momento de saturação (M_s) varia de 4 m_B ($x = 0$) até zero ($x = 1$). Por outro lado, a unidade da cela aumenta de $8,396 \text{ \AA}$ (magnetita) para cerca de $8,54 \text{ \AA}$ (ulvospinélio), em decorrência do tamanho maior dos íons de Ti^{4+} e Fe^{2+} , em relação aos íons de Fe^{3+} . O aumento da concentração de titânio também influencia a temperatura de Verwey, a qual não é observada para $x > 0,1$.

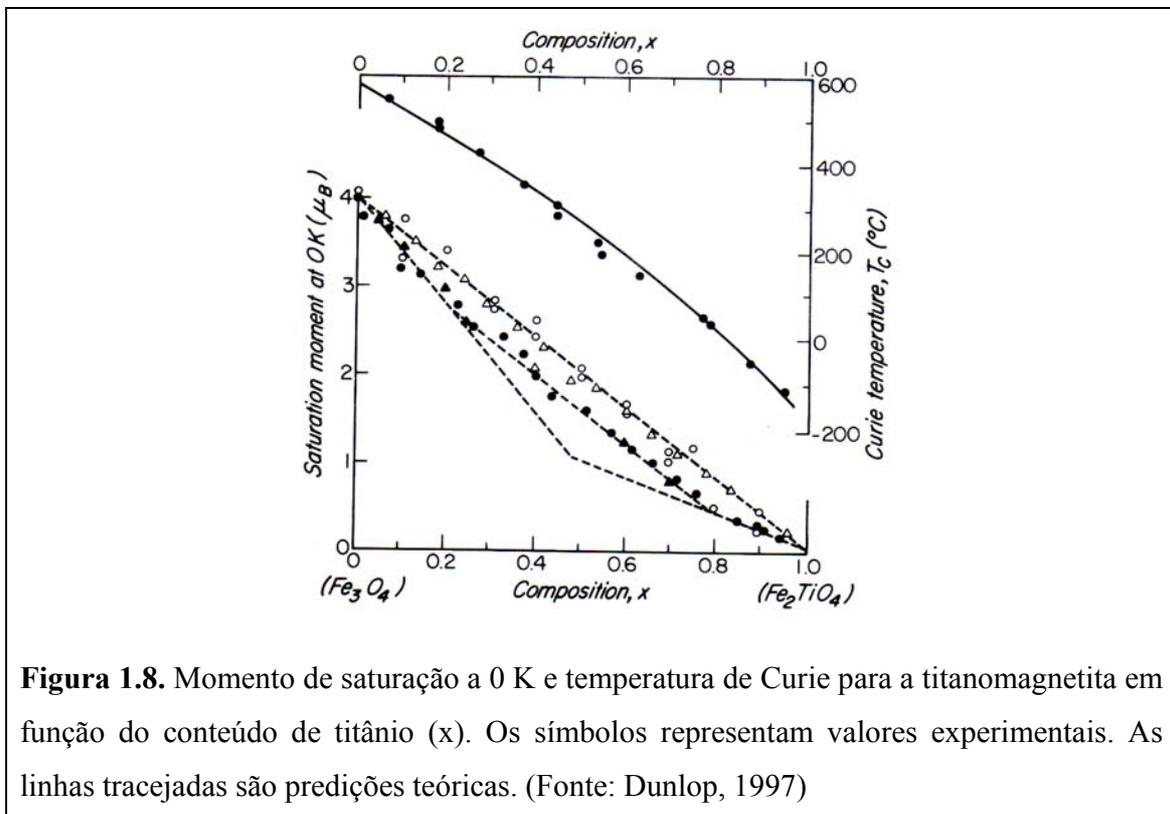


Figura 1.8. Momento de saturação a 0 K e temperatura de Curie para a titanomagnetita em função do conteúdo de titânio (x). Os símbolos representam valores experimentais. As linhas tracejadas são predições teóricas. (Fonte: Dunlop, 1997)

Particularmente importante é a titanomagnetita correspondente a $x = 0.6$, a qual é normalmente denominada de TM60. Esta composição corresponde aos basaltos de fundo oceânico, cujo resfriamento rápido em decorrência do contato da lava com a água do mar, preserva a fase intermediária da titanomagnetita. A magnetização de saturação (M_s) da TM60 é 125 kA/m, a qual corresponde a $\frac{1}{4}$ do valor da M_s da magnetita. A sua temperatura de Curie é de aproximadamente 200°C, como pode ser observado na **Figura 1.8**. Impurezas, tais como alumínio, fazem diminuir a temperatura de Curie da TM60.

A constante de anisotropia magnetocristalina (K_1) varia com a presença de titânio e torna-se positiva para concentrações acima de 55%. Para a TM61, por exemplo, K_1 é igual a $2,2 \times 10^3$ J/m³ e a direção de fácil magnetização passa a ser a $\langle 1,0,0 \rangle$ a temperatura ambiente. Por outro lado, a coercividade associada a TM61 em decorrência da anisotropia magnetocristalina é de 8 mT, aproximadamente metade do valor correspondente a da magnetita. A constante anisotrópica magnetostrictiva de saturação (λ_s) da TM61 vale 114×10^{-6} , valor este que corresponde a mais de três vezes o valor de λ_s da magnetita. Uma tensão de 10 MPa produz uma coercividades (H_c) de aproximadamente 30 mT para a TM61. Portanto, a anisotropia magnetostrictiva é a maior contribuinte para a estabilidade magnética de titanomagnetitas com alta concentração de titânio. Por outro lado, devido ao baixo valor da magnetização de saturação a TM60 apresenta anisotropia de forma quatro vezes menor do que a da magnetita.

1.4 TITANOMAGHEMITAS

As titanomaghemitas formam-se pela oxidação das titanomagnetitas e estão representadas pelas setas no ternário da **Figura 1.1**. Dois processos de oxidação são possíveis. Processo de adição de oxigênio em que Fe/Ti se mantém constante e o processo de remoção de ferro em que Fe/Ti decresce enquanto o processo de oxidação progride. Este último processo é o que ocorre nos basaltos de fundo oceânico.

A **Figura 1.9** mostra as variações da temperatura de Curie (T_C) e do tamanho da unidade da cela em função do grau de oxidação. A temperatura de Curie aumenta e a unidade de cela (juntamente com a magnetização de saturação) diminui com o aumento do grau de oxidação. A temperatura de Curie e outras propriedades de altas temperaturas são

difíceis de serem determinadas, pois as titanomaghemitas são metaestáveis. Durante o aquecimento a vácuo, a intensidade decresce até temperaturas entre 250°C e 300°C, após a qual um processo de inversão ocorre com a formação de duas fases; uma rica em titânio, com a formação de ilmenita e outra, rica em ferro, com a formação de magnetita (**Figura 1.10**). O processo é similar ao de exsolução que ocorre nas titanomagnetitas quando submetidas a oxidação a altas temperaturas (oxidação deutérica).

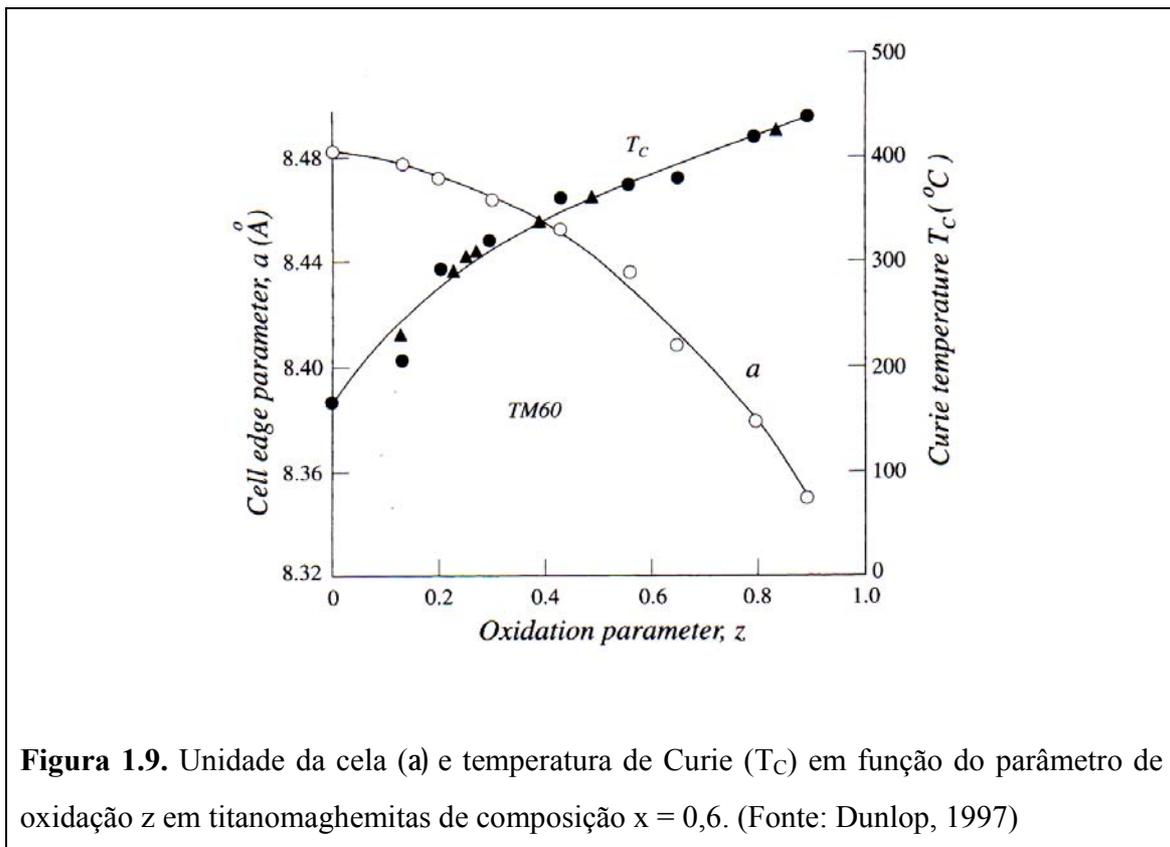
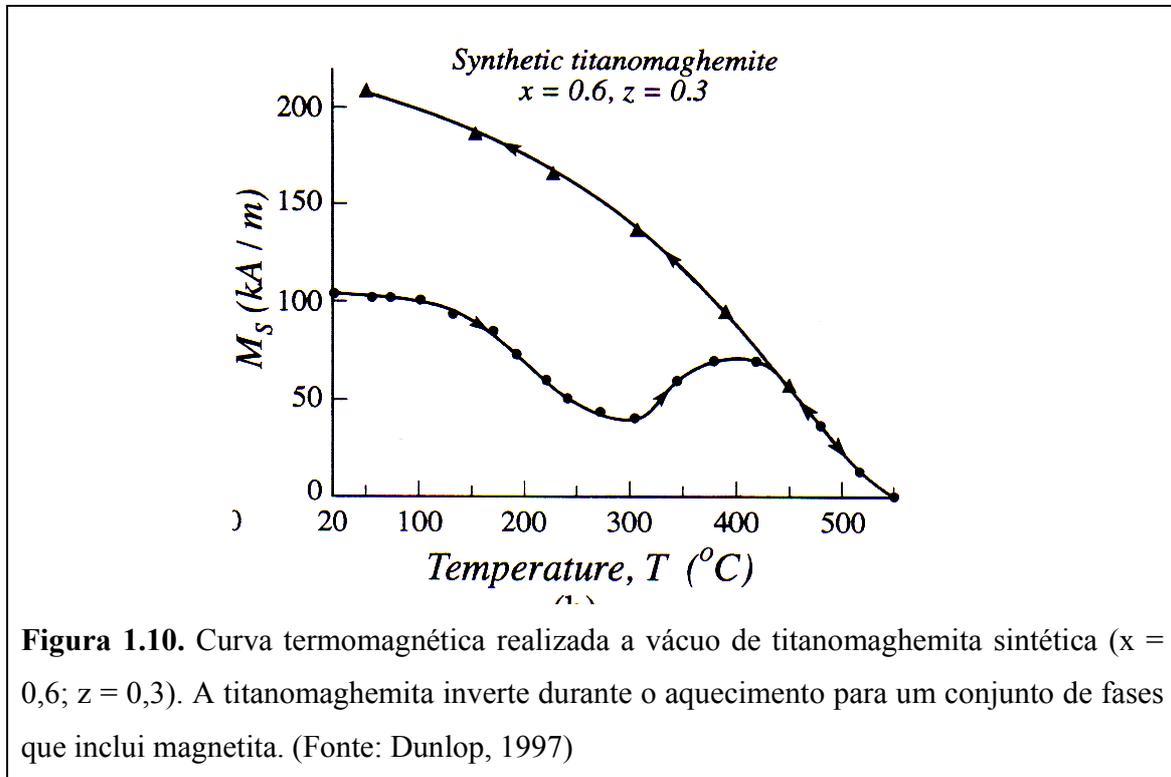


Figura 1.9. Unidade da cela (a) e temperatura de Curie (T_C) em função do parâmetro de oxidação z em titanomaghemitas de composição $x = 0,6$. (Fonte: Dunlop, 1997)

Maghemitização nos basaltos de fundo oceânico é um processo comum. As titanomaghemitas formadas apresentam sinal magnético inferior aos das titanomagnetitas originais. Entretanto, a isoterma das temperaturas de Curie dos novos minerais formados é puxada para profundidades maiores, aumentando a espessura de crosta oceânica que contribui ao sinal magnético. Além disso, em profundidades onde a temperatura é maior pode ocorrer o processo de inversão com a formação de magnetita, o que, além de aumentar

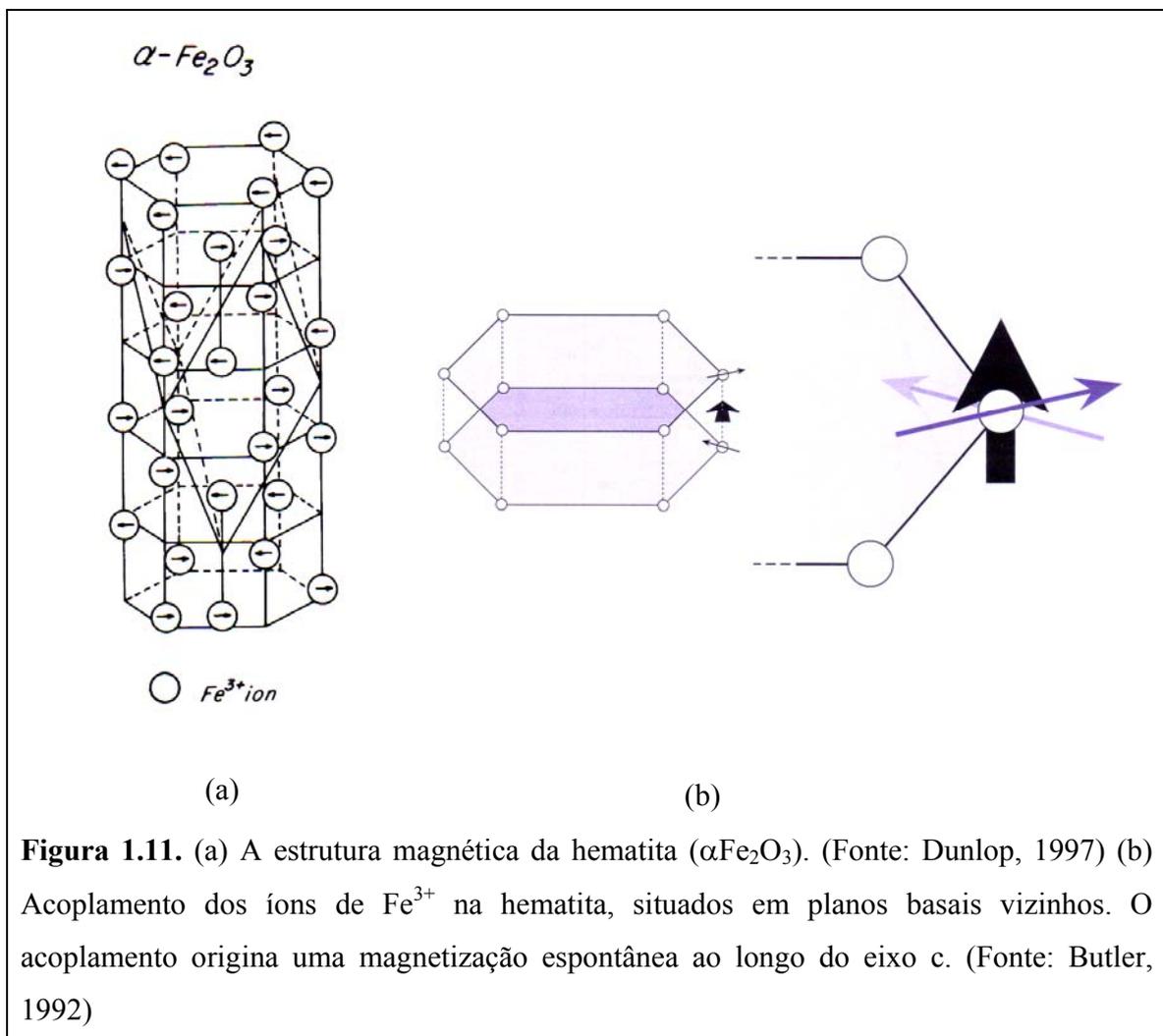
o sinal magnético, leva a isoterma da temperatura de Curie para profundidades ainda maiores.



1.4 HEMATITA

A Hematita é um óxido de ferro ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) muito importante encontrado em rochas ígneas, metamórficas e, principalmente, sedimentares, nas quais é normalmente produto de oxidação de outros minerais que contém ferro. A letra α é usada para diferenciá-la da maghemita que apresenta a mesma fórmula química. A hematita apresenta estrutura romboédrica (**Figura 1.11a**) constituída por hexágonos sobrepostos onde os íons de Fe^{3+} situam-se nos vértices dos hexágonos. A constante de anisotropia magnetocristalina é negativa a temperatura ambiente, o que faz com que os momentos magnéticos associados aos íons de ferro situem-se no plano basal da estrutura. Em cada plano basal, as interações de troca entre os íons de ferro vizinhos são positivas e os momentos magnéticos estão alinhados no mesmo sentido. No entanto, entre dois planos basais subsequentes, as

interações de troca são negativas e os momentos magnéticos associados são paralelos, mas com sentidos opostos caracterizando a hematita como sendo antiferromagnética. Entretanto, momentos magnéticos em planos vizinhos estão ligeiramente deslocados desse paralelismo (desvio menor do que 1°), o que produz uma fraca magnetização espontânea (M_s) perpendicular ao plano basal (**Figura 1.11b**). Este fenômeno é chamado de ferromagnetismo parasítico. A magnitude de M_s é 2,5 kA/m, a qual corresponde aproximadamente 0,5% do valor da M_s da magnetita.



A **Figura 1.12** mostra a variação da magnetização de saturação da hematita em função da temperatura. A magnetização varia muito pouco até próximo da temperatura de

Curie, a qual tem valor de 675°C . A hematita apresenta variação na anisotropia magnetocristalina com a temperatura. Na passagem a -15°C a constante de anisotropia total muda de sinal e o eixo de fácil magnetização muda para o eixo c (perpendicular ao plano basal). Os momentos magnéticos ficam presos ao longo deste eixo em uma configuração antiferromagnética perfeita (não há mais o ferromagnetismo parasítico). Esta é a chamada transição de Morin (T_M), onde as propriedades magnéticas que dependem das anisotropias magnetocristalinas mudam abruptamente. A **Figura 1.12** mostra que há um decréscimo de M_s quando a hematita passa pela transição de Morin durante o ciclo térmico, entretanto, ela recupera uma parte da remanência durante o aquecimento. Este efeito é chamado de memória de remanência, onde a direção original é recuperada. Ainda é um mistério a recuperação da memória original.

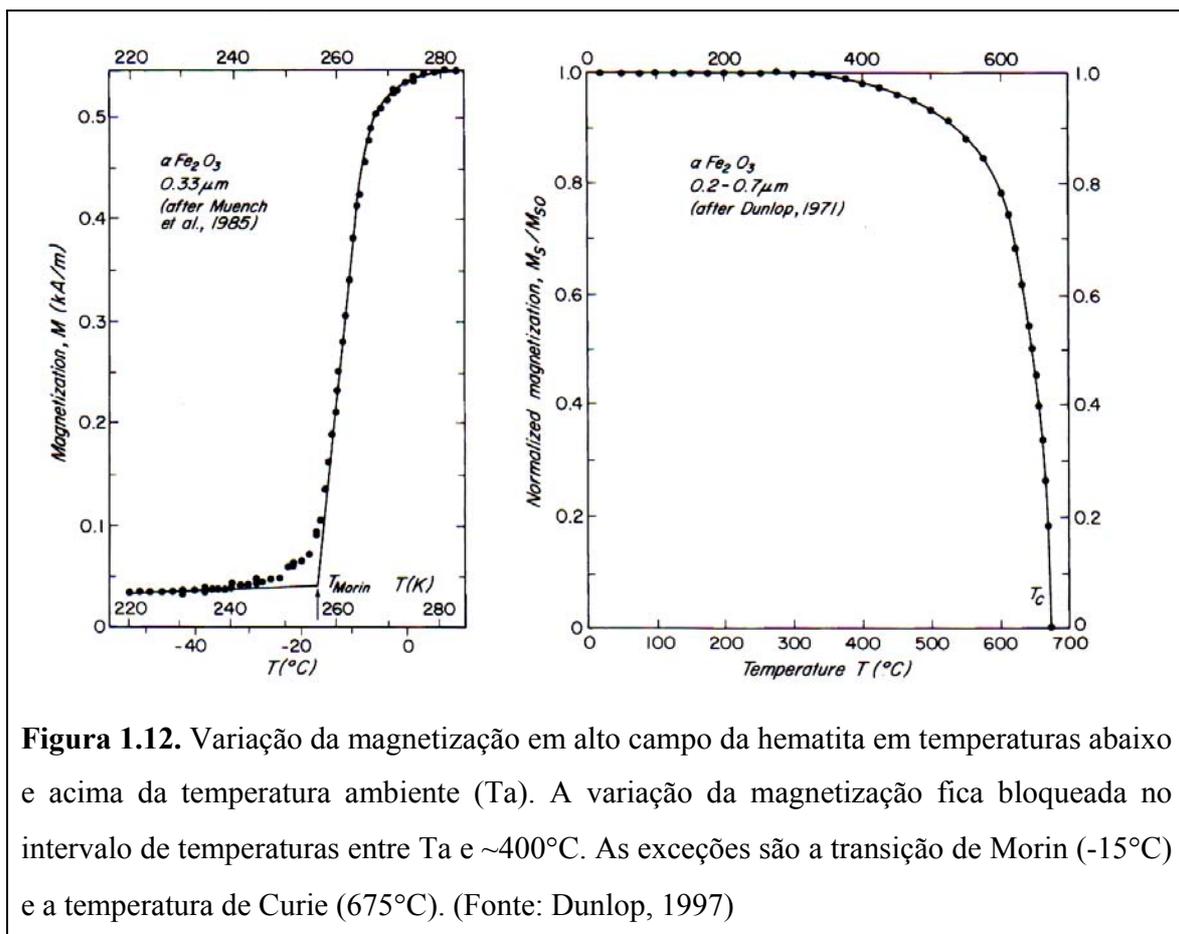


Figura 1.12. Variação da magnetização em alto campo da hematita em temperaturas abaixo e acima da temperatura ambiente (T_a). A variação da magnetização fica bloqueada no intervalo de temperaturas entre T_a e $\sim 400^{\circ}\text{C}$. As exceções são a transição de Morin (-15°C) e a temperatura de Curie (675°C). (Fonte: Dunlop, 1997)

Além do ferromagnetismo parasítico produzido pela falta de paralelismo dos momentos de spin dos íons de ferro pertencentes a planos basais consecutivos, a hematita possui um ferromagnetismo isotrópico, o qual não é afetado pela transição de Morin. Este ferromagnetismo é produzido por defeitos da rede (vacâncias) ou defeitos químicos (substituição de íons de ferro por íons de outros elementos) que resultam no chamado momento de defeito. O momento de defeito é uma feição geral de minerais magnéticos, mas somente em minerais com fraca magnetização, como é o caso da hematita, ele se torna significativo para produzir uma componente ferromagnética.

A anisotropia de forma é proporcional a magnetização espontânea, de modo que ela é desprezível no caso da hematita. A constante de anisotropia magnetocristalina também é pequena, em torno de $10\text{-}100\text{ J/m}^3$, e produz coercividades entre 10 e 20 mT. As altas coercividades observadas na hematita são decorrentes de anisotropias magnetoelásticas (magnetostrictivas) devido a tensões internas no cristal. A constante de anisotropia magnetostrictiva λ_s é igual a $\sim 8 \times 10^{-6}$, a qual é comparável a da magnetita. Entretanto, devido ao baixo valor de M_s , a coercividade ($H_c = 3 \lambda_s \sigma / 2\mu_0 M_s$) associada a hematita pode atingir 500 mT para tensões (σ) da ordem de 100 MPa.

As principais fontes de produção de hematita são: (i) oxidação da titanomagnetita a altas temperaturas durante o resfriamento lento do magma, no caso de rochas ácidas (riolitos, ignimbritos,...); (ii) produto de inversão da titanomaghemita durante reaquecimento da rocha; (iii) oxidação prolongada da magnetita em temperaturas baixas (chamado processo de martitização com a formação de martitas); (iv) inversão da maghemita; (v) produto de alteração através da desidratação de minerais hidratados, tais como a goetita (αFeOOH); (vi) precipitação de grãos ultrafinos de hematita produzidos de soluções ricas em ferro e que servem como cimento nos sedimentos clásticos. A hematita é a responsável pela pigmentação vermelha que dá origem a cor avermelhada dos sedimentos (red beds).

Apesar de ter uma remanência fraca a hematita é um mineral que apresenta coercividade muito alta e temperatura de bloqueio, normalmente, acima de 600°C , produzindo assim, uma magnetização extremamente estável, a qual pode ser preservada na rocha durante processos de metamorfismo. Também, a magnetização associada a hematita

é normalmente a última a ser isolada nos processos de desmagnetização por campos alternados e térmico.

1.4 SÉRIE DAS TITANOHEMATITAS

A série das titanohematitas apresenta fórmula química $\text{Fe}^{2+}_y \text{Fe}^{3+}_{2-2y} \text{Ti}^{4+}_y \text{O}^{2-}_3$, onde o valor de y indica a concentração de titânio. Os extremos da série são representados pela hematita (Fe_2O_3) e a ilmenita (FeTiO_3), respectivamente, para $y = 0$ e para $y = 1$. Titanohematitas de fase única e de composição intermediária ($y = 0,5$ a $0,7$) podem ser preservadas pelo resfriamento rápido de rochas piroclásticas dacíticas. Para composições entre $0 \leq y \leq 0,5$ a distribuição de cátions é desordenada. Neste caso, o mineral é antiferromagnético com um fraco ferromagnetismo, como no caso da hematita. Para composições entre $0,5 < y \leq 1$ a titanohematita é ferrimagnética em decorrência de um ordenamento (parcial) dos cátions. Os íons de Ti^{4+} estão confinados em planos alternados com os íons de Fe nos planos intermediários. A **Figura 1.13** mostra que ocorre um pico na magnetização de saturação para a titanohematita com concentração de titânio $y = 0,7$. Esta mesma figura mostra que a temperatura de Curie varia de 675°C para a hematita até valores abaixo da temperatura ambiente para minerais com altas concentrações de titânio.

Para valores de y entre $0,5 < y \leq 0,7$, em que a titanohematita é ferrimagnética, a temperatura de Curie varia entre 20°C e 200°C . Para $y > 0,7$ as temperaturas de Curie são menores do que 20°C e, portanto, estes minerais não são capazes de preservar magnetização remanente a temperatura ambiente.

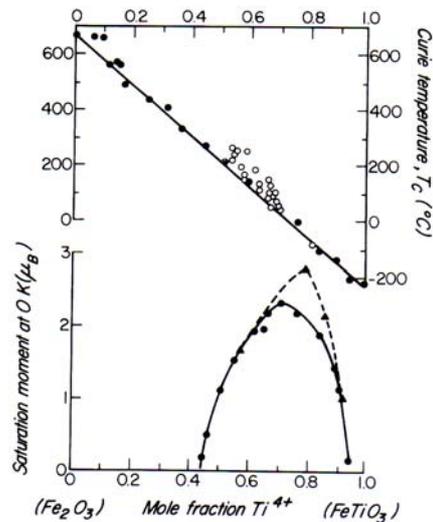


Figura 1.13. Temperatura de Curie (T_C) e momento de saturação a 0 K (em μ_B) para a titanohemita ($Fe_{2-y}Ti_yO_3$) em função do conteúdo de Ti. Para $0,5 < y < 1$ a titanohematita é ferrimagnética, mas T_C é menor do que a temperatura ambiente para $y > 0,7$. (Fonte: Dunlop, 1997)

1.5 OXI-HIDRÓXIDOS DE FERRO

Óxidos de ferro hidratados representam produtos de alteração na natureza, os quais são chamados coletivamente de limonitas.

1.5.1 GOETITA

O óxido de ferro hidratado mais importante, capaz de preservar magnetização, é a goetita ($\alpha FeOOH$). A goetita é um constituinte comum de solos e sedimentos. Ela apresenta estrutura ortorrômbica e é antiferromagnética. Tal como a hematita, apresenta um ferromagnetismo superimposto, entretanto, de menor intensidade. O ferromagnetismo parece ter sua origem em momentos de defeito. Embora as anisotropias intrínsecas não sejam altas, a baixa magnetização espontânea (M_s) associada a goetita faz com que campos magnéticos muito altos tenham que ser aplicados para mover a sua magnetização. Assim, a

goetita apresenta coercividades muito altas, sendo maiores do que as associadas à hematita de grãos finos não sendo possível desmagnetizá-la através do tratamento por campos magnéticos alternados.

Por outro lado, a desmagnetização térmica elimina facilmente a magnetização associada à goetita, pois sua temperatura de Néel (T_N) é de 120°C, podendo ser diminuída consideravelmente se a ela tiver pequenas quantidades de impurezas.

Quando aquecida a temperaturas entre 250°C e 400°C, a goetita desidrata para formar hematita. A forma em agulha da goetita é conservada, mas cada cristal contém muitos cristalitos de hematita, produzindo tamanhos de grãos extremamente finos. Neste caso, a hematita formada é geralmente superparamagnética e não é capaz de preservar magnetização remanente.

1.5.2 LEPIDOCROCITA

A lepidocrocita (γFeOOH) representa um constituinte de menor proporção em solos e sedimentos. Sua temperatura de Néel antiferromagnética é muito menor do que a temperatura ambiente (T_a) e, portanto, não porta magnetização remanente nesta temperatura (T_a). A importância da lepidocrocita decorre do fato que ela desidrata para formar maghemita quando aquecida a temperaturas acima de 250°C, a qual pode se transformar em hematita a aproximadamente 400°C.

1.6 SULFETOS DE FERRO

1.6.1 GREIGITA

A greigita (Fe_3S_4) é um sulfeto de ferro relativamente comum nos sedimentos, formada em meio anóxico. Sua estrutura cristalina é similar a da magnetita, porém possui magnetização espontânea (M_s) cerca de um quarto do valor da M_s associada a magnetita. Sua temperatura de Curie é de 330 °C, a qual é similar a da pirrotita ($T_C = 320^\circ\text{C}$). A constante de anisotropia magnetocristalina K_1 é de aproximadamente 10^3 J/m, uma ordem

de grandeza menor do que a associada à magnetita. Todavia, as greigitas apresentam coercividades suficientemente altas para manter remanência estável.

1.6.2 PIRROTITA

A pirrotita (Fe_{1-x}S , x indica o número de vacâncias) é um mineral acessório comum em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, embora raramente domine a remanência nas rochas. A pirrotita natural aparece normalmente como uma mistura do mineral Fe_7S_8 (monoclínica) que é ferrimagnética e dos minerais Fe_9S_{10} e $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, os quais apresentam estrutura cristalina hexagonal e são antiferromagnéticos.

A composição não estequiométrica Fe_7S_8 apresenta estrutura com simetria hexagonal (**Figura 1.14**). Seu ferrimagnetismo surge da deficiência de Fe^{2+} devido a vacâncias na rede cristalina e um ordenamento destas vacâncias de modo que existem quantidades diferentes de Fe^{2+} nas sub-redes adjacentes. Este arranjo preferencial das vacâncias distorce a rede tornando-a monoclínica (**Figura 1.14**). Em cada plano basal os íons de ferro apresentam acoplamentos de troca positivos (momentos magnéticos alinhados no mesmo sentido) e em planos adjacentes os acoplamentos são negativos (momentos magnéticos alinhados em sentidos opostos), realizados através dos íons de enxofre (S^{2-}) o que dá origem a um forte ferrimagnetismo à pirrotita (Fe_7S_8). A magnetização espontânea da pirrotita Fe_7S_8 é de aproximadamente 80 kA/m e sua temperatura de Curie é de 320°C. Como no caso da hematita, o eixo c é o eixo cristalográfico de difícil magnetização e a magnetização é confinada no plano c .

Um fato interessante é que a pirrotita hexagonal na composição Fe_9S_{10} é também ferrimagnética (denominada de transição λ) entre 200°C e 265°C (**Figura 1.15**). Neste intervalo de temperaturas ocorre um ordenamento das vacâncias o qual é termicamente ativado. A transição λ é distintiva e diagnóstica da pirrotita hexagonal Fe_9S_{10} , embora um resfriamento rápido possa preservar o ordenamento na forma meta-estável, abaixo de 200°C.

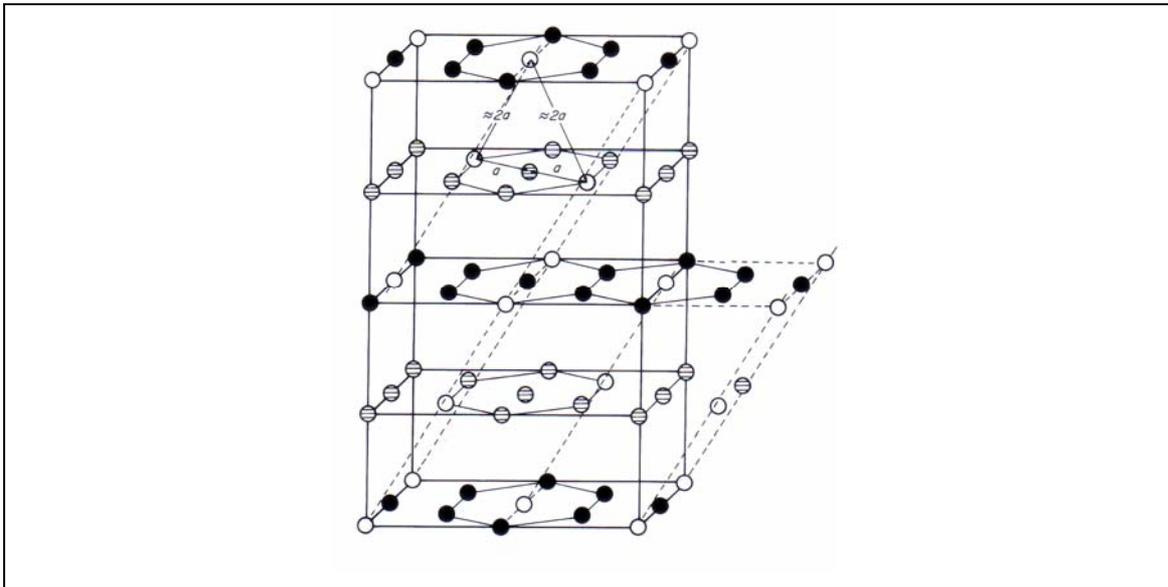


Figura 1.14. Estrutura magnética e distribuição de vacâncias (círculos vazios) e de íons de Fe^{2+} (círculos cheios e hachurados; momentos com direções opostas) na pirrotita (Fe_7S_8). A estrutura é basicamente hexagonal, com as sub-redes magnéticas correspondendo a planos basais alternados. As vacâncias apresentam um arranjo monoclinico. (Fonte: Dunlop, 1997)

A pirrotita na composição Fe_7S_8 não mostra a transição λ , entretanto apresenta uma transição na remanência e na força coerciva quando resfriadas a temperaturas de aproximadamente 30-35 K (**Figura 1.16**). Esta temperatura é diagnóstica na identificação da pirrotita sem destruir sua magnetização. Como no caso da magnetita, ocorre uma recuperação maior da memória magnética para grãos mais finos. Deste modo, esta transição deve estar associada à anisotropia magnetocristalina, pois multidomínios perdem mais de sua magnetização do que grãos de domínios simples.

Durante o aquecimento acima de 500°C , a pirrotita se transforma normalmente, de modo irreversível, para magnetita. Esta transformação é indicada nas curvas termomagnéticas através do aumento da intensidade da magnetização de saturação. Se o campo magnético externo não for zero ocorre uma magnetização remanente química na rocha. Para temperaturas maiores, a pirrotita se transforma para hematita de forma direta ou pela oxidação da magnetita.

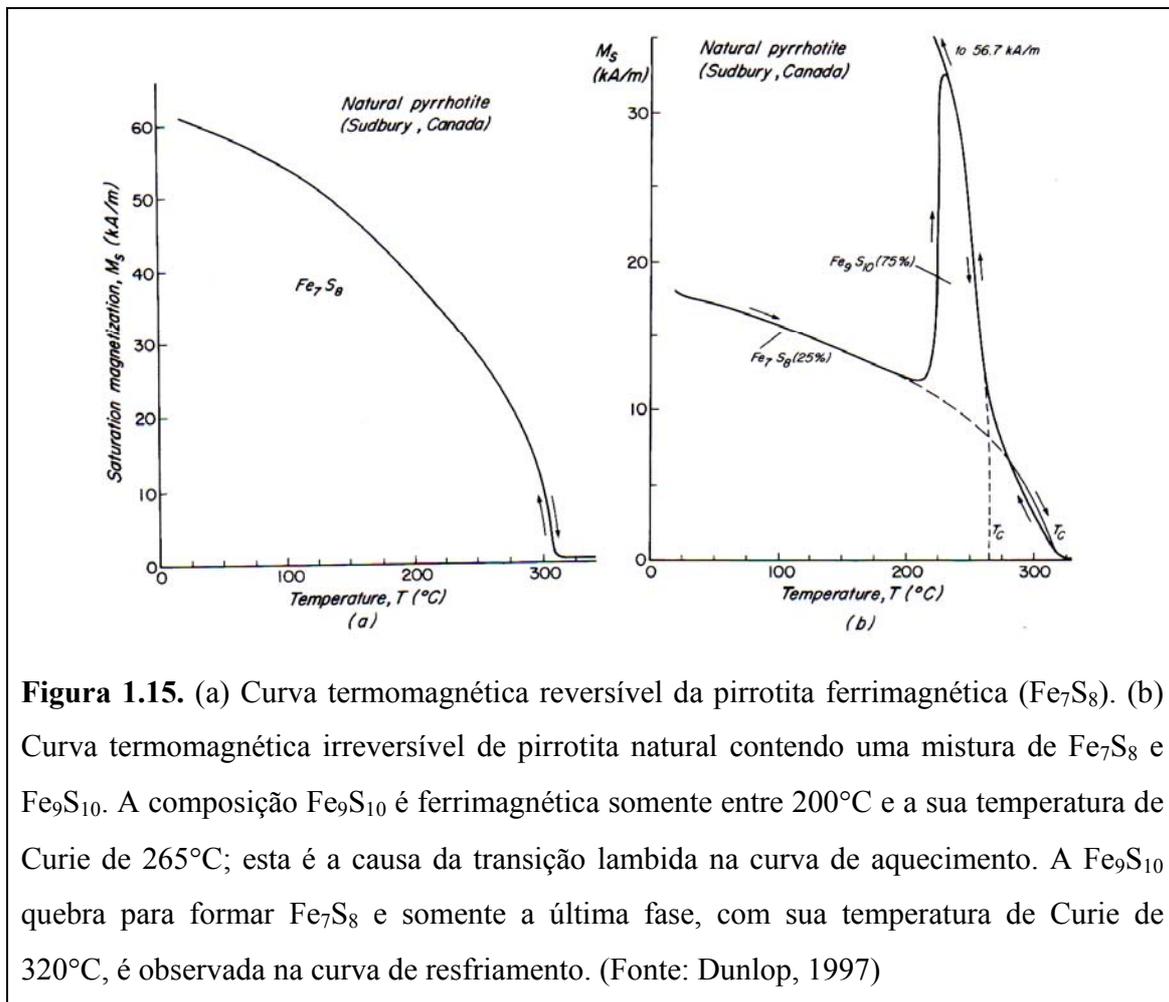
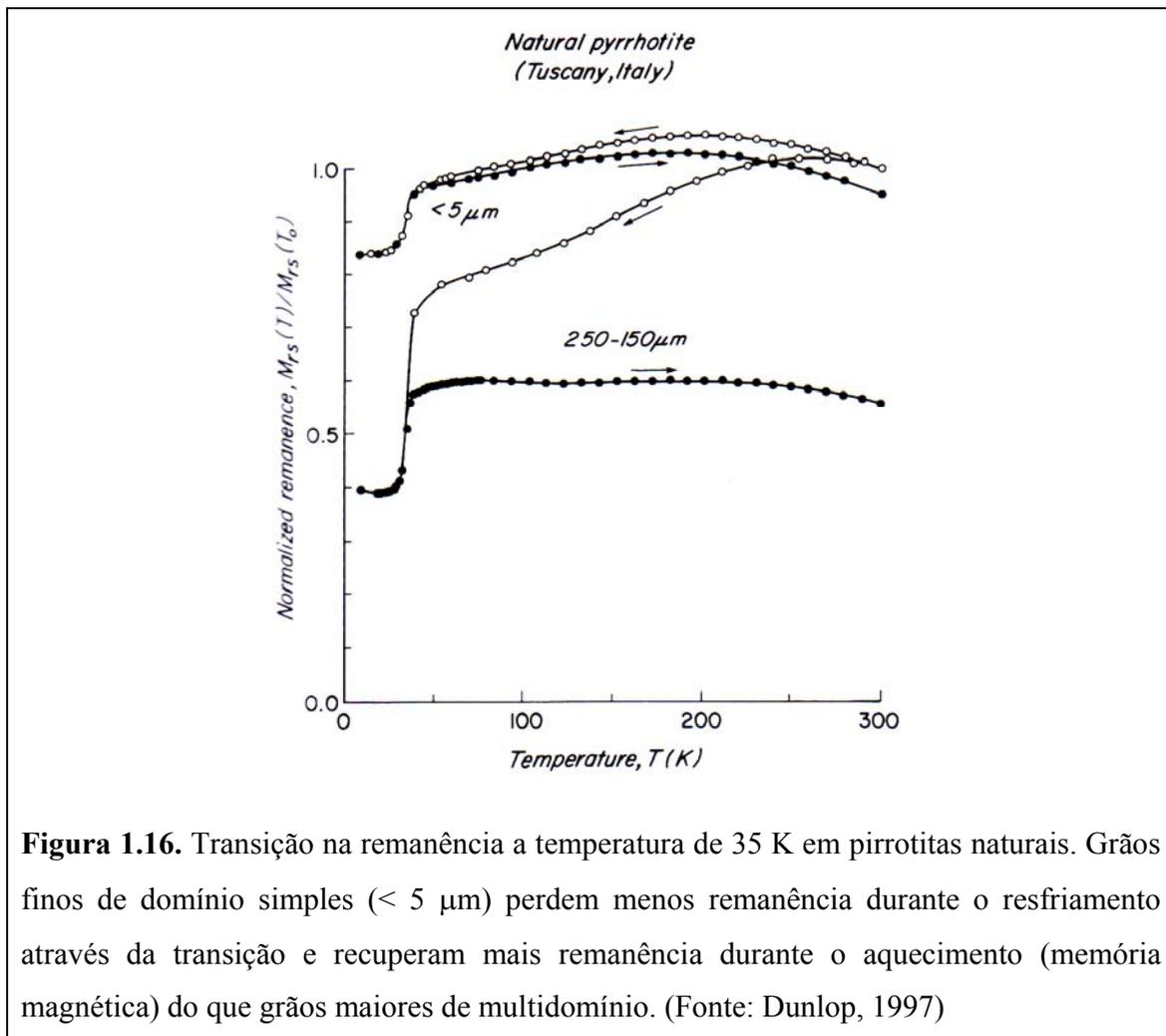


Figura 1.15. (a) Curva termomagnética reversível da pirrotita ferrimagnética (Fe_7S_8). (b) Curva termomagnética irreversível de pirrotita natural contendo uma mistura de Fe_7S_8 e Fe_9S_{10} . A composição Fe_9S_{10} é ferrimagnética somente entre 200°C e a sua temperatura de Curie de 265°C; esta é a causa da transição lambdada na curva de aquecimento. A Fe_9S_{10} quebra para formar Fe_7S_8 e somente a última fase, com sua temperatura de Curie de 320°C, é observada na curva de resfriamento. (Fonte: Dunlop, 1997)

1.7 OUTROS MINERAIS MAGNÉTICOS

Cromitas ($FeCr_2O_4$ - Fe_3O_4 , frequentemente contendo também Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} ou Ti^{4+}) são minerais comuns em gabros submarinos, sedimentos marinhos derivados destas rochas e rochas ígneas lunares. Dependendo da composição, eles podem ser ferrimagnéticos, antiferromagnéticos ou paramagnéticos à temperatura ambiente. A temperatura de Curie do mineral $FeCr_2O_4$ é de -185°C e aumenta com o decréscimo no conteúdo de Cr. Algumas cromitas podem portar magnetização remanente, mas raramente são os maiores contribuintes da remanência.

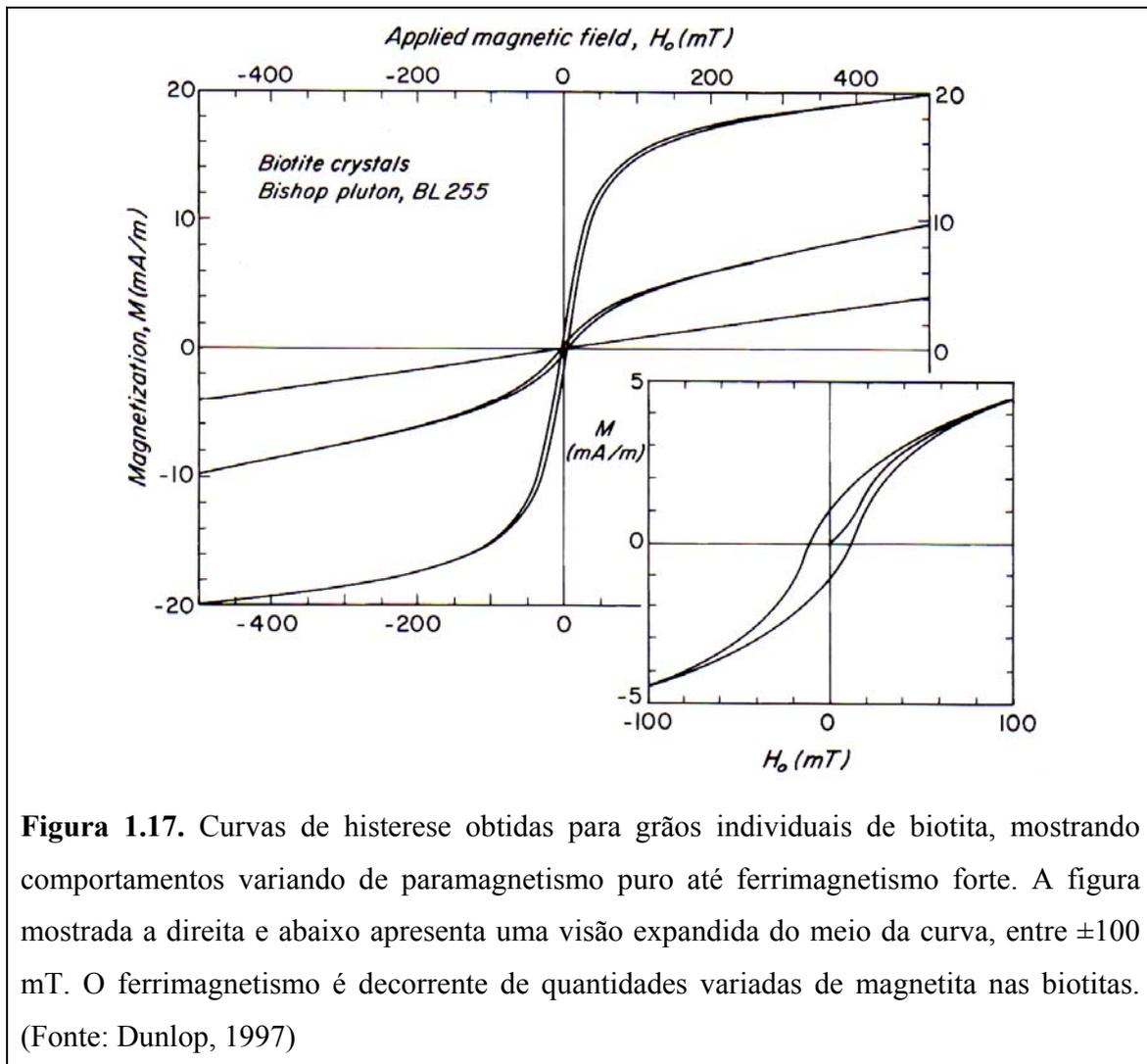


A siderita (FeCO_3) é comum em sedimentos carbonáticos e é paramagnética à temperatura ambiente. Entretanto, mesmo nesta temperatura, elas se oxidam para formar magnetita ou maghemita ou para hematita se aquecida acima de 300°C , originando assim, uma magnetização remanente química (MRQ). Mesmo uma quantidade pequena de magnetita formada pode gerar uma MRQ secundária forte.

1.7. MAGNETISMO EM SILICATOS

Muitos silicatos apresentam comportamento paramagnético pela presença de Fe^{2+} , Fe^{3+} ou Mn^{3+} : olivinas, piroxênios, anfibólios, biotitas, granadas,... Alguns silicatos, entretanto, exibem também comportamento ferromagnético. Ainda, alguns minerais como

os feldspatos, que não apresentam comportamento paramagnético, também portam remanência e exibem histerese. Tal fato decorre da presença de impurezas, tais como magnetita. Nas biotitas, estas impurezas podem ser significativas e preenchem fraturas ou vazios planares entre as camadas da mica. A **Figura 1.17** mostra a variação da magnetização em função do campo aplicado para grãos de biotita, onde o comportamento varia de paramagnético a fortemente ferromagnético. Nos plagioclásios e piroxênios as magnetitas parecem ter se exsolvido do mineral hospedeiro e são orientadas cristalograficamente, como agulhas. Se os grãos em forma de agulhas são domínios simples (SD), eles são capazes de portar remanência extremamente estável (anisotropia de forma grande).



1.8 MINERAIS MAGNÉTICOS BIOGÊNICOS

Alguns organismos vivos (bactérias, moluscos, insetos e até animais maiores) são capazes de precipitar biogenicamente magnetita, greigita ou oxihidróxido de ferro e usam o campo geomagnético para se orientar durante o seu movimento. Temos dois tipos de mineralização: a mineralização biologicamente induzida, onde o organismo exerce controle mínimo sobre o precipitado e a mineralização organicamente controlada, na qual os precipitados são monominerálicos, tamanho pequeno (SD) e cristalograficamente alinhados. Por exemplo, na bactéria magnetotática, os cristalitos de magnetita se alinham em cadeias paralelas ao eixo fácil $\langle 1,1,1 \rangle$, deste modo, maximizando tanto os momentos magnéticos quanto a anisotropia de forma. Os organismos são capazes de exercer um controle do produto, em termos de tamanho de grão no intervalo de domínios simples. Estes grãos têm sido usados no melhoramento de colóides magnéticos, os quais ajudam a revelar estruturas de domínio.

Supõe-se que estes organismos já possuam a capacidade de produzir minerais magnéticos há muito tempo. Deste modo, magnetitas biogênicas antigas devem ter sido fossilizadas em sedimentos e nas rochas que se formaram a partir delas. As magnetitas biogênicas devem ser os principais portadores de magnetização remanente natural (MRN) em sedimentos pelágicos (de mar profundo) os quais estão isolados de fontes de magnetita detrítica.

Texto escrito por Manoel Souza D'Agrella Filho

Fonte bibliográfica:

David J. Dunlop, Özden Özdemir – Rock Magnetism, Fundamentals and Frontiers, Cambridge University Press, 1997;