

MINERAIS E EQUIVALENTES SINTÉTICOS DO SISTEMA $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$

D. Atencio & R. Hypolito

PALAVRAS-CHAVE: sulfatos de ferro, síntese, sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$.

ATENCIO, D.; HYPOLITO, R. (1993) Minerais e equivalentes sintéticos do sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$, *Bol. IG-USP, Sér. Cient.*, 24:67-75.

RESUMO

O estudo do sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$ necessita revisão, pois os trabalhos que abordam o assunto tratam exclusivamente de aspectos ou químicos ou mineralógicos.

Os sulfatos de Fe(III) que ocorrem como minerais podem ser agrupados em: a) Hidrogenossulfatos: Fe:S = 1:2 : romboclásio*, "leucoglaucita". b) Sulfatos ("normais"): Fe:S = 2:3 : quenstedtita, coquimbite*, paracoquimbite, kornelita*, lausenite*. c) Hidroxi- e oxi-sulfatos: Fe:S = 7:9 : ferricopiapite*. Fe:S = 1:1 : fibroferrita, hohmannita, amarantita, butlerite*, parabutlerite, metahohmannite. Fe:S = 3:2 : hidrônio jarosita*. Fe:S = 4:1 : "glockerita". Fe:S = 8:1 a 16:3 : sem nome*.

Os equivalentes sintéticos dos minerais marcados por um asterisco foram obtidos em experimentos de síntese, e os produtos $(H_3O)Fe_4(SO_4)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(OH)(SO_4)$ e $Fe_4(OH)_{10}(SO_4)$ são conhecidos apenas como compostos sintéticos. Os minerais identificados por aspas foram inadequadamente descritos.

Conclui-se que sete minerais bem caracterizados e dois incompletamente descritos ainda não foram sintetizados. Por outro lado, quatro compostos são conhecidos apenas como produtos sintéticos.

ABSTRACT

The study of the $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$ system needs revision because the papers concerning the subject stress either chemical or mineralogical aspects.

The Fe(III)-sulfates occurring as minerals may be grouped in the following manner: a) Hydrogen-sulfates: Fe:S = 1:2 : rhomboclase*, "leucoglaucite". b) Sulfates ("normal"): Fe:S = 2:3 : quenstedtite, coquimbite*, paracoquimbite, kornelite*, lausenite*. c) Hydroxy- and oxy-sulfates: Fe:S = 7:9 : ferricopiapite*. Fe:S = 1:1 : fibroferrite, hohmannite, amarantite, butlerite*, parabutlerite, metahohmannite. Fe:S = 3:2 : hydronium jarosite*. Fe:S = 4:1 : "glockerite". Fe:S = 8:1 a 16:3 : unnamed*.

The minerals marked by an asterisk have been synthesized, and the products $(H_3O)Fe_4(SO_4)_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Fe(OH)(SO_4)$ and $Fe_4(OH)_{10}(SO_4)$ are known only as synthetic compounds. Minerals within quotation marks have been inadequately described.

It is concluded that seven well characterized and two incompletely described minerals have not yet been synthesized. On the other hand, four compounds are known only as synthetic products.

INTRODUÇÃO

A maioria dos sulfatos são facilmente sintetizados em condições ambientais a partir de suas soluções. Através de síntese, é possível estabelecerem-se condições de gênese, uma vez que podem ser determinados parâmetros experimentais, tais como composição química, pH, Eh e temperatura das soluções em equilíbrio com os produtos precipitados. Adicionalmente, sulfatos sintéticos permitem resolução de problemas encontrados na identificação de amostras naturais, freqüentemente constituídas por misturas. É possível também, por meio de experiências de síntese, prever a ocorrência de novos minerais e avaliar propriedades de materiais já descritos. O estudo do sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$ carece de revisão, visto que os artigos existentes são de caráter restrito, ora químico, ora mineralógico. A comparação entre eles, no entanto, permite detectar falhas, que são evidenciadas neste trabalho.

Todos os sulfatos de ferro (III), quando em contato com água e com a atmosfera, se transformam, às vezes mais lentamente, outras vezes menos, sendo estáveis quando imersos em soluções de concentração, temperatura e pressão fixadas dentro de certos limites. A preparação de substâncias puras, então, pode ser obtida apenas sob condições experimentais restritas. A grande maioria dos produtos sintéticos registrados na literatura, entretanto, foram obtidos por precipitação, hidrólise ou evaporação parcial de soluções de sulfato de ferro (III), condições sob as quais nenhum equilíbrio foi atingido, resultando comumente na formação de misturas. A lenta reatividade com água levou à conclusão de que estes produtos eram compostos estáveis definidos, enquanto, na realidade, sua estabilidade era aparente. De acordo com Baskerville & Cameron (1935), equilíbrio meta-estável é bastante comum no sis-

tema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$, devido à difusão iônica lenta, os líquidos viscosos, forças de cristalização fracas, supersaturação comum e freqüente dispersão coloidal. Com a finalidade de representar a composição dos minerais e de compostos sintéticos obtidos no sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$, construiu-se, neste trabalho, o gráfico da Figura 1.

Applebey & Wilkes (1922) estudaram o sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$ a 18 e 25°C. Cameron & Robinson (1907), Wirth & Bakke (1914) e Baskerville & Cameron (1935) foram responsáveis por pesquisas a temperatura de 25°C. Merwin & Posnjak (1937), baseados em dados experimentais, construíram um gráfico de estabilidade válido para temperaturas entre 30 e 40°C. Posnjak & Merwin (1922), por sua vez, investigaram as fases estáveis a 50, 75, 110, 140 e 200°C. As experiências realizadas consistiram, em geral, na dissolução, em água, de proporções variáveis de sulfatos *p.a.* e adição de ácido sulfúrico. As soluções resultantes foram mantidas à pressão atmosférica em diferentes temperaturas, durante períodos de tempo que assegurassem o estabelecimento de equilíbrio. Os sólidos obtidos, com e sem solução-mãe aderida nas superfícies, foram estudados cristalográfica e quimicamente. As soluções sobrenadantes foram também analisadas quimicamente. Os resultados, projetados em diagramas triangulares, podem fornecer importantes subsídios para a gênese e paragéneses de sulfatos. Por exemplo, se em duas experiências produziu-se a mesma substância, mas em equilíbrio com soluções de diferentes composições, pode-se determinar a composição efetiva do produto sólido, projetando-se os pares de pontos que representam as composições do líquido e do sólido com líquido aderido. A intersecção das retas produzidas por esses pares de pontos fornecerá a com

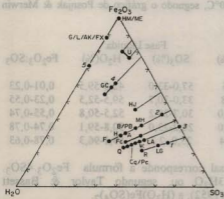


Figura 1 - Minerais e compostos sintéticos relacionados ao sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$. Cada ponto ou linha grossa representa a composição de uma fase sólida (porcentagem em peso). As linhas finas representam compostos com mesma relação Fe:S.

MINERAIS	FÓRMULA	SÍMBOLO
Romboelásio	$(H_2O)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$	R
Quenstedtita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 10-11H_2O$	Q
Coquimbita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Cq
Paracoquimbita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	Pc
Kornelita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 7-8H_2O$	K
Lausenita	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$	LA
Ferricopiapita	$Fe^{(III)}_2Fe^{(III)}(OH)_2(SO_4)_6 \cdot 12-20H_2O$	FC
Fibroferrita	$Fe(OH)(SO_4) \cdot 5H_2O$	F
Hohmannita	$Fe_2O(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$	H
Amarantita	$Fe_2O(SO_4)_2 \cdot 7H_2O$	A
Butlerita	$Fe(OH)(SO_4) \cdot 2H_2O$	B
Parabutlerita	$Fe(OH)(SO_4) \cdot 2H_2O$	PB
Metahohmannita	$Fe_2O(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$	MH
Hidrônio-jarosita	$(H_2O)Fe_3(OH)_2(SO_4)_2$	HJ
Sem nome	$Fe_{16}O_{16}(OH)_{12}(SO_4)_2$ a $Fe_{16}O_{16}(OH)_{10}(SO_4)_3$	U
Hematita	Fe_2O_3	HM
Maghemita	Fe_2O_3	ME
Goethita	$FeO(OH)$	G
Akaganeita	$FeO(OH)$	AK
Lepidocrocita	$FeO(OH)$	L
Feroxíhita	$FeO(OH)$	FX

MINERAIS INADEQUADAMENTE DESCRITOS

"Leucoglaucita"	$(H_2O)_2Fe(SO_4)_2$	LG
"Glokerita"	$Fe_4(OH)_{10}(SO_4) \cdot 1-3H_2O$	GC

COMPOSTOS SINTÉTICOS

$(H_3O)Fe_4(SO_4)_2$	1
$Fe(OH)(SO_4)$	2
$Fe_2(SO_4)_3$	3
$Fe_4(OH)_{10}(SO_4)$	4
$Fe(OH)_3$	5

posição do sólido. Alguns dos diagramas ternários e um modelo tridimensional construídos para este sistema acham-se reproduzidos, com adaptações para a nomenclatura de minerais, na Figura 2.

O exame dos gráficos da Figura 2, construídos pelo método descrito, permite definir o intervalo da composição de líquidos o qual precipita determinada substância. Assim, por exemplo, a 50°C, os minerais obtidos e as fases líquidas correspondentes são aqueles apresentados na Tabela 1.

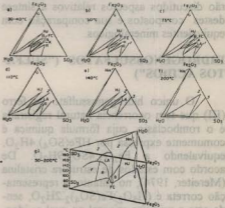


Figura 2- Diagramas de fase para o sistema $Fe_2O_3-SO_3-H_2O$. As letras e números representam fases sólidas designadas na Figura 1. A composição das soluções em equilíbrio correspondentes são fornecidas pelo arco conectado ao ponto por linhas retas. a: diagrama de Merwin & Posnjak (1937) a partir de dados de Wirth & Bakke (1914) a 25°C e de Posnjak & Merwin (1922) a 50°C, b a g: Posnjak & Merwin (1922). Nas figuras originais, têm-se composições químicas, agora representadas pelos minerais correlacionados.

Tabela 1 - Minerais e fases líquidas em equilíbrio a 50°C, segundo o gráfico de Posnjak & Merwin (1922), representado na Figura 2b.

Mineral	Fase Sólida		Fase Líquida		
	Fe ₂ O ₃ :SO ₃	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	H ₂ O(%)	Fe ₂ O ₃ :SO ₃
Romboclásio	0,50	0,7- 7,5	57,0-33,0	42,5-59,5	0,01-0,23
Kornelita	0,67	7,5-16,8	33,0-30,7	59,5-52,5	0,23-0,55
Ferricopiapita	0,78	16,8-21,0	30,7-28,2	52,5-50,8	0,55-0,74
Butlerita	1,00	21,0-18,0	28,2-23,0	50,8-59,1	0,74-0,78
Hidrônio-jarosita	1,50	18,1- 1,4	23,0- 2,3	59,1-96,3	0,78-0,63

De acordo com os dados da Tabela 1, pode-se concluir que os sulfatos de ferro (III) cristalizam de soluções mais ácidas que o próprio conteúdo ácido dos cristais. Em uma seqüência de alteração em ambiente oxidante, formam-se primeiramente sulfatos de ferro (II), seguidos por hidrogenossulfatos, sulfatos ("normais") e oxí- e hidróxi-sulfatos de ferro (III). A seguir, serão discutidos aspectos relativos à síntese destes compostos e sua comparação com equivalentes mineralógicos.

HIDROGENOSSULFATOS ("SULFATOS ÁCIDOS")

O único hidrogenossulfato de ferro (III) que tem ocorrência natural registrada é o rombooclásio, cuja fórmula química é comumente expressa por $\text{HFe}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, equivalendo a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. De acordo com estudos de estrutura cristalina (Mereiter, 1974), no entanto, a representação correta é $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo este o primeiro mineral no qual se identificou o íon $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$. O rombooclásio cristaliza-se com muita facilidade e apresenta-se estável, quando em contato com suas soluções saturadas, desde temperaturas ordinárias até temperaturas de aproximadamente 140°C.

Outro hidrogenossulfato foi obtido por Posnjak & Merwin (1922) em temperaturas que variaram de 50 até 140°C. Este

sal corresponde à fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ou, segundo Taylor & Bassett (1952), a $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

A relação Fe:S nessas duas substâncias é 1:2 e, em experiências ora efetuadas, rombooclásio transformou-se em $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ quando aquecido a 100-110°C por aproximadamente 4 horas. Este material não é registrado em ocorrências naturais, provavelmente devido à acidez muito elevada em que se forma.

Ainda na mesma série, a "leucoglau-cita", um mineral de existência duvidosa, teria fórmula $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, o que equivale a $(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$.

SULFATOS ("NORMAIS")

Os sulfatos ("normais") de ferro (III) cuja ocorrência mineralógica foi observada são:

- quenstedtita - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10-11\text{H}_2\text{O}$;
- coquimbita e paracoquimbita - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- kornelita - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7-8\text{H}_2\text{O}$;
- lausenita - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nesses minerais, a relação Fe:S é de 2:3 e seu grau de hidratação foi, durante muito tempo, objeto de discordância entre pesquisadores, tendo sido esclarecido pelos estudos de estrutura cristalina de Fang & Robinson (1970), Robinson & Fang (1971, 1973) e Thomas et al. (1974). A variação no teor de hidratação da kornelita e da

quenstedtita deve-se a adição e perda de água zeolítica.

Entre esses sais, o equivalente sintético da quenstedtita não foi ainda obtido, sendo desconhecidos registros de paracoquimbita sintética, a qual foi verificada por Atencio (1986), associada a coquimbita, em alteração de composto artificial do grupo da copiapita.

A lausenita, representada por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cristaliza-se facilmente e é estável em contato com suas soluções saturadas entre 50 e 150°C (Posnjak & Merwin, 1922).

A kornelita, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, foi sintetizada desde 18°C (Applebey & Wilkes, 1922) até temperaturas próximas a 80°C (Posnjak & Merwin, 1922).

O mineral coquimbita, equivalente a $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, não figura nos diagramas obtidos para temperaturas iguais ou superiores a 50°C (Posnjak & Merwin, 1922), tendo sido, entretanto, preparado a temperatura de 25°C por Wirth & Bakke (1914) e Baskerville & Cameron (1935). Este composto é estável, ainda, a 18°C, se as considerações de Merwin & Posnjak (1937), a respeito do trabalho de Applebey & Wilkes (1922), estiverem corretas. A coquimbita tem seu campo de estabilidade representado, também, no diagrama triangular de Merwin & Posnjak (1937) para temperaturas entre 30 e 40°C.

O composto $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ foi obtido por Posnjak & Merwin (1922), a 140 e 200°C, sob duas formas cristalinas, uma trigonal e outra ortorrômbica. Estes polimorfos foram observados em associação, hidratando-se lentamente quando expostos a condições ambientais.

HIDROXI-SULFATOS ("SULFATOS BÁSICOS") E OXI-SULFATOS

De acordo com a relação Fe:S, os hi-

droxi-sulfatos e oxi-sulfatos de ferro (III) podem ser classificados em cinco séries. A primeira, com valores 7:9, é representada pelo mineral ferricopiapita. Fibroferrita, hohmannita, amarantita, butlerita, parabutlerita e metahohmannita apresentam razão Fe:S igual a 1:1, caracterizando a segunda série. O mineral hidrônio-jarosita, com relação Fe:S igual a 3:2, e "glockerita", um mineral inadequadamente descrito, apresentando razão Fe:S igual a 4:1, constituem, respectivamente, a terceira e a quarta séries. Na quinta série, encontra-se um sulfato sem nome com razão Fe:S de 8:1 a 16:3.

Posnjak & Merwin (1922) obtiveram um composto correspondente à ferricopiapita, ao qual atribuíram a fórmula $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$. Recoura (1907) e Walter-Lévy & Quéméneur (1963), por sua vez, sintetizaram um produto de composição $6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 63\text{H}_2\text{O}$, ou $7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SO}_3 \cdot 63\text{H}_2\text{O}$ pelo padrão adotado por Posnjak & Merwin (1922). Esta segunda substância foi correlacionada ao mineral "challantita" (Ramusino & Giuseppetti, 1973). Atencio & Bayliss (1984) e Bayliss & Atencio (1985) demonstraram a identidade entre ferricopiapita e "challantita", sendo a fórmula atribuída à "challantita" aquela que representa corretamente o mineral.

A ferricopiapita é estável em contato com suas soluções até aproximadamente 90°C (Posnjak & Merwin, 1922), tendo sido preparada desde a temperatura de 25°C (Applebey & Wilkes, 1922; Baskerville & Cameron, 1935). Walter-Lévy & Quéméneur (1963) concluíram que o teor de água não permanece constante durante o aquecimento deste composto, reduzindo-se, entre 75 e 85°C, a apenas 39 das 63 moléculas observadas a baixas temperaturas. A estrutura cristalina, segundo esses autores, porém, permanece inalterada até aproximadamente 85°C, quando é destruída, o que concorda com os dados obti-

dos por Posnjak & Merwin (1922). A fórmula química da ferricopiapita poderia, então, ser representada por $\text{Fe}^{(\text{III})}_{2/3}\text{Fe}^{(\text{III})}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 12\text{-}20\text{H}_2\text{O}$.

Walter-Lévy & Quéméneur (1968) sintetizaram um composto de baixo grau de cristalinidade, ao qual atribuíram a fórmula $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Provavelmente, entretanto, este produto equivale a ferricopiapita com 12 moléculas de água ($7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{SO}_3 \cdot 39\text{H}_2\text{O}$), o que é sugerido devido à semelhança entre as composições químicas e pelo comportamento amorfo, verificado para a ferricopiapita com doze moléculas de água por Posnjak & Merwin (1922) e Walter-Lévy & Quéméneur (1963).

A série de sulfatos em que Fe:S = 1:1 é constituída por hidroxí- e oxi-sulfatos:

- fibroferrita - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
- hohmannita - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$;
- amarantita - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$;
- butlerita e parabutlerita - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e
- metahohmannita - $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Entre os compostos sintéticos, o único equivalente aos minerais citados é aquele relacionado à butlerita, obtido por Posnjak & Merwin (1922) e representado por $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Segundo esses autores, tal substância é estável em contato com suas soluções saturadas a temperaturas inferiores a 100°C. Walter-Lévy & Quéméneur (1968), por outro lado, concluíram que a butlerita persiste até 140°C. O limite inferior de estabilidade não foi determinado, situando-se, no entanto, abaixo de 50°C.

O produto $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$ ou $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ também foi sintetizado e seu campo de estabilidade estende-se, segundo Posnjak & Merwin (1922), de 75°C até temperaturas superiores a 300°C. De acordo com Walter-Lévy & Quéméneur (1968), esta substância mantém-se estável até 450°C. O mesmo sal foi estudado por

Johansson (1962) e Walter-Lévy & Quéméneur (1966).

A hidrônio-jarosita, $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$ ou $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, é o único mineral representante dos hidroxí-sulfatos em que a relação Fe:S é igual a 3:2, não sendo conhecidas, também, outras substâncias sintéticas deste tipo. De acordo com Posnjak & Merwin (1922), a hidrônio-jarosita cristaliza-se facilmente e é estável desde temperaturas ambientais até aproximadamente 170°C.

Cabe ainda mencionar uma substância com fórmula química aproximada $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 1\text{-}3\text{H}_2\text{O}$, que equivale a $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 6\text{-}8\text{H}_2\text{O}$, descrita como um mineral de nome "glockerita". Estudando este composto, Fojt (1975) observou que o padrão obtido por difratometria de raios X correspondia a um material amorfo e que, quando aquecido a 250°C, produziam-se as raias correspondentes à lepidocrocita. Esse autor concluiu, então, que a "glockerita" consistia, em realidade, numa variedade criptocristalina de lepidocrocita, $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$, contendo SO_3 e H_2O . Walter-Lévy & Quéméneur (1966) demonstraram, definitivamente, a existência de um hidroxí-sulfato cristalino com a mesma razão Fe:S apontada para a "glockerita", 4:1, de fórmula $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$ ou $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Tal substância foi obtida a 75, 100 e 125°C, contendo sempre traços de equivalentes sintéticos de hidrônio-jarosita e goethita. Este composto pôde ser preparado novamente e seu padrão de difratometria de raios X foi indexado, demonstrando tratar-se de um material com composição definida (fichas PDF 19-630 e 21-429). Os dados apresentados levam a crer que o produto sintetizado representa uma substância situada química e cristalograficamente entre "glockerita" e lepidocrocita.

Um oxi-hidroxí-sulfato sem nome, de baixo grau de cristalinidade e fórmula química variando de $\text{Fe}_{16}\text{O}_{16}(\text{OH})_{12}$

(SO₄)₂ a Fe₁₆O₁₆(OH)₁₀(SO₄)₃, foi descrito em ocorrências naturais por Bigham *et al.* (1990). Esta variação corresponde ao intervalo entre 8Fe₂O₃.2SO₃.6H₂O (Fe:S = 8:1) e 8Fe₂O₃.3SO₃.5H₂O (Fe:S = 16:3). Este composto foi verificado em experimentos de síntese pelos mesmos autores.

A existência de outros hidroxí-sulfatos, formando séries contínuas de soluções sólidas, a temperatura de 25°C, foi considerada por Cameron & Robinson (1907), Wirth & Bakke (1914), Applebey & Wilkes (1922) e Baskerville & Cameron (1935). Esta idéia se contrapõe à de Posnjak & Merwin (1922) e Merwin & Posnjak (1937), segundo os quais ocorreria, na área considerada, óxido de ferro com sulfato adsorvido.

A análise de padrões de difração de raios X registrados em fichas PDF permite verificar algumas coincidências. Entre estas, encontram-se as do composto Fe₄O(SO₄)₅, representado por 5Fe₂(SO₄)₃.Fe₂O₃ (Walter-Lévy & Quéméneur, 1963), 2Fe₂O₃.5SO₃ (Walter-Lévy & Quéméneur, 1968), Fe₁₂O₃(SO₄)₁₅ (ficha PDF 16-896) e Fe₄S₅O₂₁ (polimorfos α -ficha PDF 21-924- e β -ficha PDF 21-922). Segundo Walter-Lévy & Quéméneur (1968), o padrão de difratometria da substância Fe₂O₃ (ficha PDF 21-209) corresponde às raiais mais intensas de α-Fe₄S₅O₂₁. Um dos polimorfos de Fe₂(SO₄)₃, estável apenas a temperaturas superiores a 130°C (Kokkoros, 1965; ficha PDF 18-652), também se identifica com as amostras citadas. Parece provável que todos os padrões refiram-se a uma mesma substância, talvez aquela estudada por Kokkoros (1965), cujas reflexões foram indexadas, revelando-se similaridade com o produto Al₂(SO₄)₃ (fichas PDF 22-21e 30-43), e sugerindo, portanto, igual estequiometria. As análises químicas obtidas por Walter-Lévy & Quéméneur (1963 e 1968), e que os levaram a aceitar a existência daqueles oxi-

sulfatos, são possivelmente de misturas entre Fe₂(SO₄)₃ e produtos amorfos. Analogamente, os materiais 3Fe₂O₃.8SO₃ (Fe₆S₈O₃₃, ficha PDF 21-921) e 6Fe₂O₃.11SO₃ (Fe₁₂S₁₁O₅₁, ficha PDF 21-923), obtidos por Walter-Lévy & Quéméneur (1968) apresentam padrões de difração de raios X suficientemente similares ao do sulfato de Kokkoros (1965) para sugerir eventual identidade com este.

CONCLUSÕES

Os sulfatos de Fe(III) que ocorrem naturalmente podem ser sistematizados da seguinte forma:

a) Hidrogenossulfatos:

Fe:S = 1:2 : romboclásio*, "leucoglaucita"

b) Sulfatos ("normais"):

Fe:S = 2:3 : quenstedtita, coquimbíta*, paracoquimbíta, kornelíta*, lauseníta*

c) Hidroxí- e oxí-sulfatos:

Fe:S = 7:9 : ferricopiápita*

Fe:S = 1:1 : fibroferrita, hohmanníta, amarantíta, butleríta*, parabutleríta, metahohmanníta

Fe:S = 3:2 : hidrônio-jarosíta*

Fe:S = 4:1 : "glockeríta"

Fe:S = 8:1 a 16:3 : sem nome

Destes, conhecem-se apenas os equivalentes sintéticos dos minerais marcados com asterisco, além dos compostos (H₂O)Fe₄(SO₄)₂, Fe₂(SO₄)₃, Fe(OH)(SO₄) e Fe₄(OH)₁₀(SO₄), ainda não conhecidos naturalmente. Os minerais representados entre aspas foram inadequadamente descritos.

Conclui-se, então, que restam sete minerais bem caracterizados e três não perfeitamente descritos a serem obtidos artificialmente e estudados. Por outro lado, existem quatro compostos só conhecidos sinteticamente, cuja ocorrência natural poderá, eventualmente, vir a ser verificada.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APPLEBEY, M.P.; WILKES, S.H. (1922) The system ferric oxide sulphuric acid-water. *Journal Chemical Society*, 121:337-348.
- ATENCIO, D. (1986) *Sulfatos secundários: relação com rochas preexistentes e síntese*. São Paulo, 210p. (Dissertação de Mestrado - Instituto de Geociências/USP).
- ATENCIO, D.; BAYLISS, P. (1984) Chalcantite is ferricopiapite. *International Mineralogical Association, Nomenclature Proposal*, 84D.
- BASKERVILLE, W.H.; CAMERON, F.K. (1935) Ferric oxide and aqueous sulfuric acid at 25°C. *Journal of Physical Chemistry*, 39:769-779.
- BAYLISS, P.; ATENCIO, D. (1985) X-ray powder diffraction data and cell parameters for copiapite-group minerals. *Canadian Mineralogist*, 23(1):53-56.
- BIGHAM, J.M.; SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L.; MURAD, E. (1990) A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe (II) in acid mine waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54:2743-2758.
- CAMERON, F.K.; ROBINSON, W.O. (1907) Ferric sulphates. *Journal of Physical Chemistry*, 11:641-650.
- FANG, J.H.; ROBINSON, P.D. (1970) Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates: I. The crystal structure of coquimbite. *American Mineralogist*, 55(9-10):1534-1540.
- FOJT, B. (1975) On the problem of glockerite as a secondary mineral of ore deposits. *Scripta Facultatis Scientiarum naturalium Universitatis Purkynianae Brunensis*, 5:5-20.
- JOHANSSON, G. (1962) On the crystal structures of FeOHSO_4 and InOHSO_4 . *Acta Chemica Scandinavica*, 16:1234-1244.
- KOKKOROS, P.A. (1965) Röntgenuntersuchung der wasserfreien Sulfate der dreiwertigen Metalle Eisen, Chrom und Gallium. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 10(1-4):45-51.
- MEREITER, K. (1974) Die Kristallstruktur von Rhomboklas. $\text{H}_5\text{O}_2 + \{\text{Fe}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}$. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 21(3-4):216-236.
- MERWIN, H.E.; POSNJAK, E. (1937) Sulphate incrustations in the Copper Queen Mine, Bisbee, Arizona. *American Mineralogist*, 22(5):567-571.
- POSNJAK, E.; MERWIN, H.E. (1922) The system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$. *Journal of American Chemical Society*, 44:1965-1994. (errata na pág. 2969).
- RAMUSINO, C.C.; GIUSEPPETTI, G. (1973) Ritrovamento di un materiale naturale riferibile al composto sintetico: $6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nelle miniere d'oro di Challant - St. Anselme (Valle d'Ayas). *Natura Rivista di Scienze Naturali*, 64(3-4):451-460.
- RECOURA, A. (1907) Recherches sur le sulfate ferrique. *Annales de Chimie et de Physique. Serie 11*:263-288.
- ROBINSON, P.D.; FANG, J.H. (1971) Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates: II. The crystal structure of paracoquimbite. *American Mineralogist*, 56(9-10):1567-1572.
- ROBINSON, P.D.; FANG, J.H. (1973) Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates: III. The crystal structure of kornelite. *American Mineralogist*, 58(5-6):535-539.
- TAYLOR, D.; BASSETT, H. (1952) The system $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. *Journal of Chemical Society*, (2-3):4431-4442.
- THOMAS, J.N.; ROBINSON, P.D.; FANG, J.H. (1974) Crystal structures and mineral chemistry of hydrated ferric sulfates: IV The crystal structure of quenstedtite. *American Mineralogist*,

59(5-6): 582-586.

WALTER-LÉVY, L.; QUÉMÉNEUR, E.
(1963) Sur la thermolyse du sulfate
ferrique basique $6\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot$
 $n\text{H}_2\text{O}$. *Comptes Rendus Académie des*
Sciences, 257:3410-3413.

WALTER-LÉVY, L.; QUÉMÉNEUR, E.
(1966) Étude de l'hydrolyse du sulfate
ferrique de 25 a 200. *Bulletin de la*
Société Chimique de France, 6:1947-

1954.

WALTER-LÉVY, L.; QUÉMÉNEUR, E.
(1968) Sur la thermolyse des sulfates
ferriques basiques. *Bulletin de la*
Société Chimique de France, 2:495-
503.

WIRTH, F.; BAKKE, B. (1914)
Untersuchung über Ferrisulfate.
Zeitschrift für Anorganische und
Allgemeine Chemie, 87:13-136.

D.Atencio - Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências/USP - Caixa Postal 11.348
CEP 05422-970 São Paulo, Brasil.

R.Hypolito - Departamento de Mineralogia e Petrologia, Instituto de Geociências/USP - Caixa Postal 11.348
CEP 05422-970 São Paulo, Brasil.