

0864078

SISTEMA $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$: ASPECTOS MINERALÓGICOS

D. Atencio e R. Hypolito

Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo
C.P. 20.899, CEP 01498-970, São Paulo, SP

SYNOPSIS. - Atencio, D. & Hypolito, R. 1992/1993. System $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$: Mineralogical aspects. *An. Assoc. Brasil. Quím.* 41-42 (1-4) 32-38.

The study of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system needs a revision since papers concerning the subject stress either the chemical or the mineralogical aspects. A comparison between these papers allows us to detect some problems.

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) Hydroxysulfates: 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"

The minerals marked by an asterisk have been synthesized, and the products $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$ and $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$ are known only as synthetic compounds. Alternatively, minerals identified by inverted commas were inadequately described. It is concluded that seven well characterized and two doubtful minerals were not yet synthesized. On the other hand four compounds are known only as synthetic products.

INTRODUÇÃO

A maioria dos sulfatos é facilmente sintetizada 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, fre-

quentemente 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ carece de revisão, visto que os artigos existentes são de caráter restrito, ora químico, ora mineralógico. A comparação entre eles, no entanto, permite que se detectem falhas em ambos os tipos de trabalhos.

Conforme ressaltam Posnjak e Merwin [1], 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 somente 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, porém, 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. Alenta 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 e Cameron [2], equilíbrio meta-estável é bastante comum no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, devido à difusão iônica ser lenta, os líquidos viscosos, forças de cristalização fracas, supersaturação comum e dispersão coloidal frequente.

Com a finalidade de representar a composição dos minerais e de compostos sintéticos obtidos no sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, construiu-se o gráfico da Figura 1.

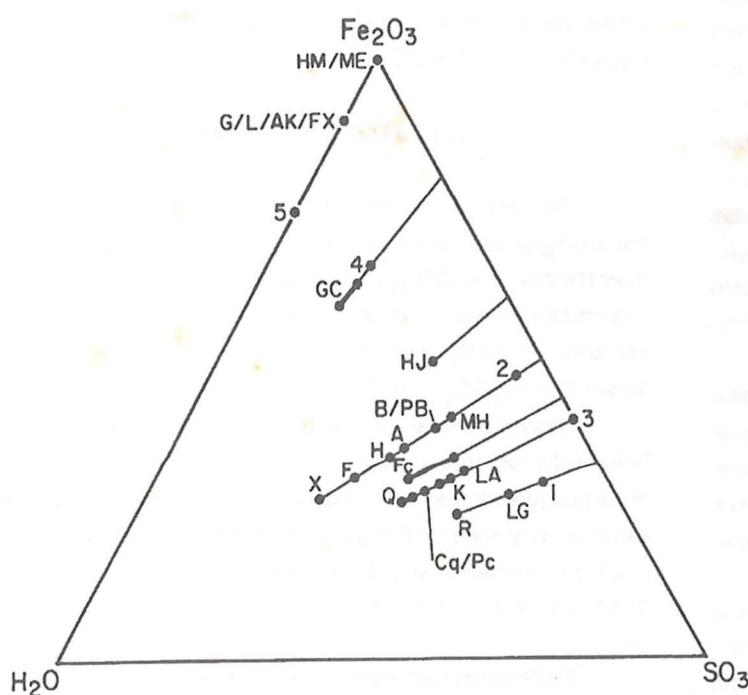


FIG. 1 - Minerais e compostos sintéticos relacionados ao sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Cada ponto ou linha grossa representa a composição de uma fase sólida (porcentagem em peso). As linhas finas representam séries de compostos com mesma relação Fe:S.

MINERAIS NOME	FÓRMULA	SÍMBOLO (PARA FIG. 1 E 2)
Romboclásio	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	R
Quenstedtita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 10\text{-}11\text{H}_2\text{O}$	Q
Coquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Cq
Paracoquimbita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Pc
Kornelita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 7\text{-}8\text{H}_2\text{O}$	K
Lausenita	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	LA
Ferricopiapita	$\text{Fe}_{23}^{(III)}\text{Fe}_4^{(III)}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6\cdot 12\text{-}20\text{H}_2\text{O}$	FC
Fibroferrita	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)\cdot 5\text{H}_2\text{O}$	F
Hohmannita	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$	H
Amarantita	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	A
Butlerita	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	B
Parabutlerita	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	PB
Metahohmannita	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$	MH
Hidrónio-jarosita	$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	RJ
Hematita	Fe_2O_3	HM
Maghemita	Fe_2O_3	ME
Goethita	$\text{FeO}(\text{OH})$	G
Akaganeita	$\text{FeO}(\text{OH})$	AK
Lepidocrocita	$\text{FeO}(\text{OH})$	L
Feroxyhyta	$\text{FeO}(\text{OH})$	FX
MINERAIS INADEQUADAMENTE DESCritos		
Leucoglaucita	$(\text{H}_5\text{O}_2)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	LG
Glockerita	$\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)\cdot 1\text{-}3\text{H}_2\text{O}$	GC
COMPOSTOS SINTÉTICOS		
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$		1
$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$		2
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		3
$\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$		4
$\text{Fe}(\text{OH})_3$		5

Applebey e Wilkes [3] estudaram o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$ a 18 e 25°C. Cameron e Robinson [4], Wirth e Barke [5] e Baskerville e Cameron [2] foram responsáveis por pesquisas a temperatura de 25°C. Merwin e Posnjak [6], baseados em dados experimentais, construiram um gráfico de estabilidade válido para temperaturas entre 30 e 40°C. Posnjak e Merwin [1] investigaram, por sua vez, 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 a 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 químicamente. As soluções sobrenadantes foram também analisadas químicamente. Os resultados, projetados em diagramas triangulares, podem fornecer importantes subsídios para a gênese e paragênese 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 composição do sólido. Alguns dos diagramas ternários e um modelo tridimensional construídos para este sistema acham-se reproduzidos na Figura 2.

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

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 sequência de alteração em ambiente oxidante, formam-se primeiramente sulfatos de ferro (II), seguidos por hidrogenossulfatos, sulfatos ("normais") e hidroxi-sulfatos de ferro (III).

HIDROGENOSSULFATOS ("SULFATOS ÁCIDOS")

O único hidrogenossulfato de ferro (III) que tem ocorrência natural registrada é o romboclásio, cuja fórmula química é comumente expressa por $\text{HFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 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 cris-

talina [7], porém, 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 romboclásio 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 [1].

Outro hidrogenossulfato foi obtido por Posnjak e Merwin [1] 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 e Bassett [8], 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, romboclásio 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 leucoglaucita, 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 - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{-}11\text{H}_2\text{O}$;
- coquimbita e paracoquimbita - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$;
- kornelita - $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{-}8\text{H}_2\text{O}$;
- 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 e Robinson [9], Robinson e Fang [10,11] e Thomas et al. [12]. 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 obtido, sendo desconhecidos registros de paracoquimbita sintética, a qual foi verificada presentemente, 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 [1].

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 [3] até temperaturas próximas a 80°C [1].

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

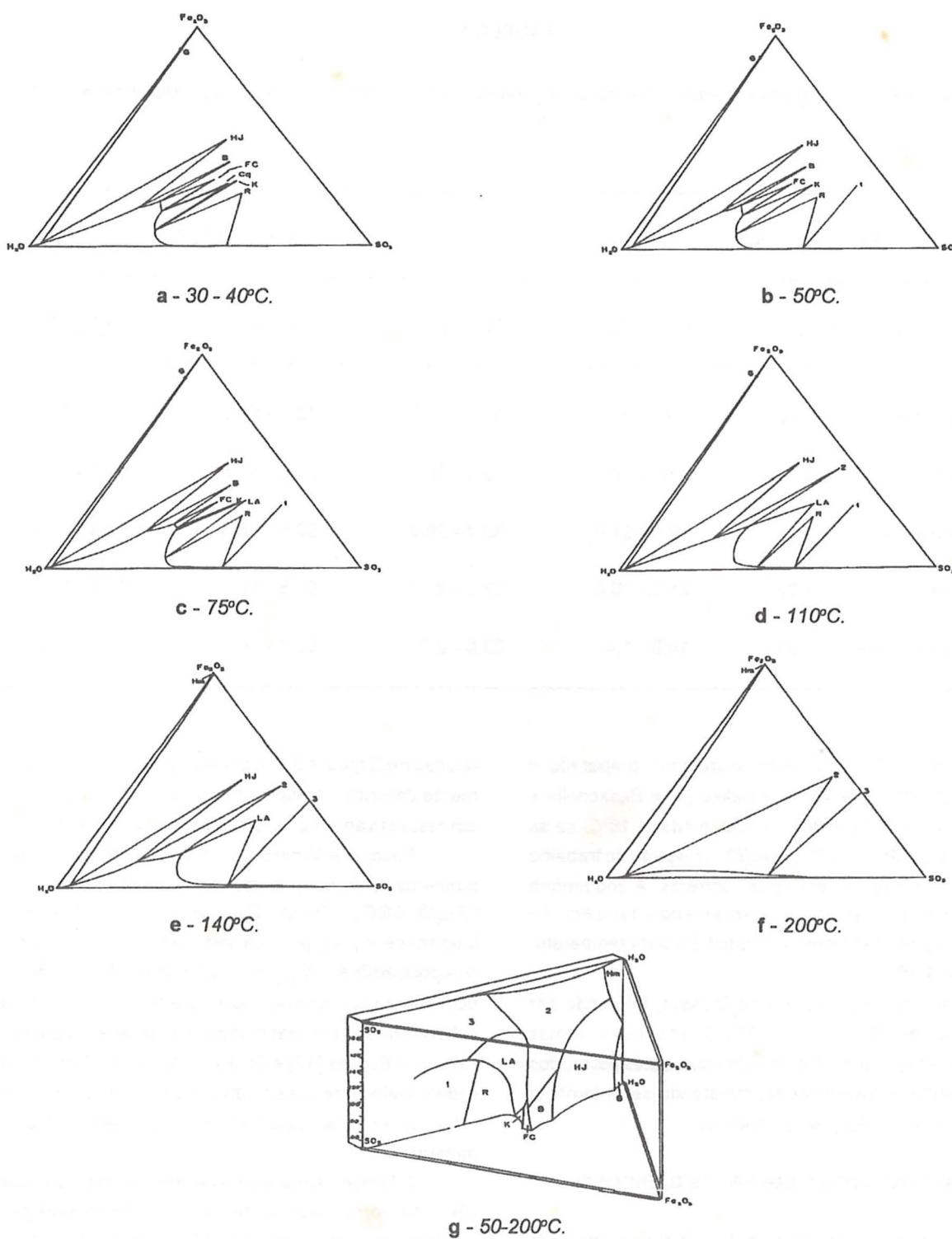


FIG. 2 - Diagramas de fase para o sistema $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$. As letras e números representam fases sólidas designadas na Figura 1. A composição das soluções em equilíbrio correspondentes são fornecidas pelo arco conectado ao ponto por linhas retas a: diagrama de Merwin e Posnjak [6] a partir de dados de Wirth e Barké [5] a 25°C e de Posnjak e Merwin [1] a 50°C; b a g: Posnjak e Mervin [1]. Nos textos originais têm-se composições químicas, agora representadas pelos minerais correlacionados.

TABELA 1

Minerais e fases líquidas em equilíbrio à 50°C, segundo o gráfico de Posnjak e Merwin [1] representado na Figura 2b

FASE SÓLIDA			FASE LÍQUIDA		
MINERAL	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SO}_3$	Fe_2O_3 (%)	SO_3 (%)	H_2O (%)	$\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{SO}_3$
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	18,0 - 1,4	23,0 - 2,3	59,1 - 96,3	0,78 - 0,63

superiores a 50°C [1], tendo sido, entretanto, preparado a temperatura de 25°C por Wirth e Bakke [5] e Baskerville e Cameron [2]. Este composto é estável, ainda, a 18°C, se as considerações de Merwin e Posnjak [6], a respeito do trabalho de Applebey e Wilkes [3], estiverem corretas. A coquimbira tem seu campo de estabilidade representando, também, no diagrama triangular de Merwin e Posnjak [6] 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 Merwin e Posnjak [6], 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")

De acordo com a relação Fe:S, os hidroxi-sulfatos de ferro (III) podem ser classificados em quatro séries. A primeira, com valores 7:9, é representada pelo mineral ferricopiapita. Fibroferrita, hohmannita, amaranita, 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 4:1, constituem respectivamente, a terceira e a quarta séries.

Posnjak e Merwin [1] 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 [13] e Walter-Lévy e Quéméneur [14], 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 e Merwin [1]. Esta segunda substância foi correlacionada ao mineral challantita [15]. Atencio e Bayliss [16] e Bayliss e Atencio [17] 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 [1], tendo sido preparada desde a temperatura de 25°C [3,2]. Walter-Lévy e Quéméneur [14] concluíram que o teor da água não permanece constante durante o aquecimento deste composto, reduzindo-se, entre 75 e 85°C, 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 obtidos por Posnjak e Merwin [1]. A fórmula química da ferricopiapita poderia, então, ser representada por $\text{Fe}_{2/3}^{(III)}\text{Fe}_4^{(III)}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_6 \cdot 12-20\text{H}_2\text{O}$.

Walter-Lévy e Quéméneur [18] sintetizaram um composto de baixo grau de cristalinidade, ao qual atribuiram 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 12 moléculas de água por Posnjak e Merwin [1] e Walter-Lévy e Quéméneur [14].

A série de hidroxi-sulfatos em que a relação Fe:S=1:1 é constituída por:

fibroferrita - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
hohmannita - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$;
amarantita - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$;
butlerita e parabutlerita - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e
metahohmannita - $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$

Entre os compostos sintéticos, o único análogo aos minerais citados é aquele relacionado à butlerita, obtido por Posnjak e Merwin [1] 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 e Quéméneur [18], 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 e Merwin [1], de 75°C até temperaturas superiores a 300°C. De acordo com Walter-Lévy e Quéméneur [8], esta substância mantém-se estável até 450°C. O mesmo sal foi estudado através de difração de raios X por Johansson [19] e Walter-Lévy e Quéméneur [20].

A hidrônio-jarosita, $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, é o único mineral representante dos hidroxi-sulfatos em que a relação Fe:S é igual a 3:2, não sendo conhecidas, também, outras substâncias sintéticas desse tipo. De acordo com Posnjak e Merwin [1], a hidrônio-jarosita cristaliza-se facilmente e é estável desde temperaturas ambientais até aproximadamente 170°C.

A existência de outros hidroxi-sulfatos, formando séries contínuas de soluções sólidas, a temperatura de 25°C, foi considerada por Cameron e Robinson [4], Wirth e Bakke [5], Applebey e Wilkes [3] e Baserville e Cameron [2]. Esta idéia se contrapõe à de Posnjak e Merwin [1] e Merwin e Posnjak [6],

segundo os quais ocorreria, na área considerada, óxido de ferro com sulfato absorvido.

Cabe ainda mencionar uma substância com fórmula química aproximada $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4) \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$, que equivale a $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4 \cdot 6-8\text{H}_2\text{O}$, descrita como um mineral de nome glockerita. Estudando este composto, Fojt [21] observou que o padrão obtido por difratometria de raios X correspondia a material amorfó 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 e Quéméneur [20] demonstraram, definitivamente, a existência de um hidroxisulfato 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 dos análogos sintéticos de hidrônio-jarosita e goethita. Este composto pode ser preparado novamente e seu padrão de difratometria foi indexado, demonstrando tratar-se de um material com composição definida (fichas JCPDS 19-630 e 21-429). Os dados apresentados levam a crer que o produto sintetizado representa uma substância situada química e cristalográficamente entre glockerita e lepidocrocita.

"OXI-SULFATOS"

A análise de padrões de difração de raios X registrados em fichas JCPDS permite verificar algumas coincidências. Entre estas, encontram-se as do composto $\text{Fe}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$, representado por $5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [14], $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3$ [18], $\text{Fe}_{12}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{15}$ (ficha JCPDS 16-896) e $\text{Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$ (polimorfos α - ficha JCPDS 21-924 - e β - ficha JCPDS 21-922). Segundo Walter-Lévy e Quéméneur [18], o padrão de difratometria de substâncias Fe_2O_3 (ficha JCPDS 21-209) corresponde às raias mais intensas de $\alpha\text{-Fe}_4\text{S}_5\text{O}_{21}$. Um dos polimorfos de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, estável apenas a temperaturas superiores a 130°C ([22], ficha JCPDS 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 [22], cujas raias foram indexadas, revelando-se expressiva similaridade com o produto $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (fichas JCPDS 22-21 e 30-43), e sugerindo, portanto, igual estequiometria. As análises químicas obtidas por Walter-Lévy e Quéméneur [14, 18], e que os levaram a aceitar a existência de oxi-sulfatos, são possivelmente, de misturas entre $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e produtos amorfos. Analogamente, os materiais $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SO}_3$ ($\text{Fe}_6\text{S}_8\text{O}_{33}$, ficha JCPDS 21-921) e $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{SO}_3$ ($\text{Fe}_{12}\text{S}_{11}\text{O}_{51}$, ficha JCPDS 21-

923), obtidos por Walter-Lévy e Quéméneur [18] apresentam padrões de difração de raios X similares ao do sulfato de Kokkoros [22] o bastante 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, coquimbita*, paracoquimbita, kornelita*, lausenita*

c) Hidroxi-sulfatos:

Fe:S = 7:9: ferricopiapita*

Fe:S = 1:1: fibroferrita, hohmannita, amarantita, butlerita*, parabutlerita, metahohmannita

Fe:S = 3:2: hidrônio-jarosita*

Fe:S = 4:1 "glockerita"

Destes, conhecem-se apenas os análogos sintéticos dos minerais marcados com asterisco, além dos compostos $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{SO}_4)$ e $\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}(\text{SO}_4)$, não conhecidos naturalmente. Os minerais entre aspas foram inadequadamente descritos.

Conclui-se, então, que restam sete minerais bem caracterizados e dois duvidosos a serem obtidos artificialmente e estudados. Por outro lado, existem quatro compostos, só conhecidos sinteticamente, cuja ocorrência natural poderá, eventualmente, ser verificada no futuro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. POSNJAK, E. & MERWIN, H.E. 1922. J. Am. Chem. Soc., 44, 1965 e 2969.
2. BASKERVILLE, W.H. & CAMERON, F.K. 1935. J. Phys. Chem., 39, 769.
3. APPLEBEY, M.P. & WILKES, S.H. 1922. J. Chem. Soc., 121, 337.
4. CAMERON, F.K. & ROBINSON, W.O. 1907. J. Phys. Chem., 11, 641.
5. WIRTH, F. & BAKKE, B. 1914. Zeits. Anorg. Chem., 87, 13.
6. MERWIN, H.E. & POSNJAK, E. 1937. Am. Mineral., 22, 567.
7. MEREITER, K. 1974. Tscherm. Min. Petr. Mitt., 21, 216.
8. TAYLOR, D. & BASSETT, H. 1952. J. Chem. Soc., 4431.
9. FANG, J.H. & ROBINSON, P.D. 1970. Am. Mineral., 55, 1534.
10. ROBINSON, P.D. & FANG, J.H. 1971. Am. Mineral., 56, 1567.
11. ROBINSON, P.D. & FANG, J.H. 1973. Am. Mineral., 58, 535.
12. THOMAS, J.N.; ROBINSON, P.D. & FANG, J.H. 1974. Am. Mineral., 59, 582.
13. RECOURA, A. 1907. An. Chim. Phys., 8e. serie, 11, 263.
14. WALTER-LÉVY, L. & QUÉMÉNEUR, E. 1963. C.R. Acad. Sci., 257, 3410.
15. RAMUSINO, C.C. & GIUSEPPETTI, G. 1973. Natura-Soc. Italian Sci. Nat. Museo Civico Milano, 64, 451.
16. ATENCIO, D. & BAYLISS, P. 1984. International Mineralogical Association, Nomenclature Proposal, 84D.
17. BAYLISS, P. & ATENCIO, D. 1985. Can. Mineral., 23, 53.
18. WALTER-LÉVY, L. & QUÉMÉNEUR, E. 1968. Bull. Soc. Chim. Fr., 495.
19. JOHANSSON, G. 1982. Acta Chem. Scand., 16, 1234.
20. WALTER-LÉVY, L. & QUÉMÉNEUR, E. 1966. Bull. Soc. Chim. Fr., 1947.
21. FOJT, B. 1975. Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Purkynianae Brnoensis, Geol., 5, 5.
22. KOKKOROS, P.A. 1965. Tscherm. Min. Petr. Mitt., 10, 45.