

VALIDANDO A IDENTIFICAÇÃO DE MAGHEMITA EM MINÉRIOS DE FERRO BRASILEIROS*

Renata Hiraga de Vasconcellos Cruz¹
Otávio da Fonseca Martins Gomes²
Reiner Neumann³

Resumo

A maghemita é um mineral formado a partir da oxidação da magnetita em baixas temperaturas, um composto intermediário da oxidação magnetita-hematita. A maghemita pode ser erroneamente identificada como magnetita por difração de raios X e/ou como hematita por análise química pontual em MEV. No entanto, a magnetita não-estequiométrica foi detectada e quantificada em amostras de solos e de minérios de ferro brasileiros pelo refinamento de sua estrutura com o método de Rietveld. Os resultados foram confirmados por microscopia ótica e espectroscopia Raman, validando o método. A difração de raios X com o refinamento da substituição isomórfica de Fe²⁺ por Fe³⁺ ao longo da solução sólida magnetita-maghemita pode ajudar a caracterizar adequadamente a maghemita em minérios de ferro.

Palavras-chave: Maghemita; Magnetita não-estequiométrica; Minério de ferro; Difração de raios X, Espectroscopia Raman.

VALIDATING THE IDENTIFICATION OF MAGHEMITE IN BRAZILIAN IRON ORES

Abstract

Maghemite is a mineral formed from magnetite oxidation at low temperatures, an intermediate term of the magnetite-hematite series. Maghemite could be misidentified as magnetite by X-ray diffraction, and/or as hematite by spot chemical analysis. Nevertheless, non-stoichiometric magnetite was detected and quantified in samples of Brazilian soils and iron ores by the Rietveld method refinement of its structure. The results were confirmed by optical microscopy and Raman spectroscopy, thus validating the method. X-ray diffraction with the refinement of the isomorphic substitution of Fe²⁺ by Fe³⁺ along the magnetite-maghemite solid solution could help to suitably characterize maghemite in iron ores.

Keywords: Maghemite; Nonstoichiometric magnetite; Iron ore; X-ray diffraction, Raman spectroscopy.

¹ Geóloga, M.Sc., Bolsista PCI, CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Brasil.

² Eng. Químico, D.Sc., Tecnologista Sênior no CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Professor no Programa de Pós-graduação em Geociências, Museu Nacional / UFRJ, Brasil.

³ Geólogo, D.Sc., Pesquisador Titular no CETEM – Centro de Tecnologia Mineral, Professor no Programa de Pós-graduação em Geociências, Museu Nacional / UFRJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Os minérios de ferro constituem um importante produto de exportação do Brasil. Sua mineralogia é geralmente simples, os principais minerais carreadores de ferro são hematita e magnetita na região de Carajás (PA) e hematita com goethita em quantidades muito variáveis e rara magnetita no Quadrilátero Ferrífero (MG).

A conversão da magnetita para hematita ou goethita pode passar pela fase isoestrutural metaestável maghemita [1,2]. Isto geralmente leva à coexistência com um produto chamado magnetita não-estequiométrica [3] que consiste em uma solução sólida com proporções atômicas variáveis de Fe^{2+} e Fe^{3+} . A magnetita pode ter uma faixa de estados de oxidação, dependendo da quantidade de Fe^{2+} estrutural, que pode ser determinada quantitativamente com o grau de estequiometria da magnetita (x), conforme definido pela relação molar dos estados de oxidação do ferro, equação 1 de [4], a seguir:

$$x = \text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} \quad (1)$$

Para a magnetita com um teor ideal de Fe^{2+} (assumindo a fórmula Fe_3O_4), a fase mineral é conhecida como magnetita estequiométrica ($x = 0,50$). À medida que a magnetita se oxida, a razão $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ diminui ($x < 0,50$), sendo assim denominada magnetita não-estequiométrica ou magnetita parcialmente oxidada. Quando a magnetita está completamente oxidada ($x = 0$), se tem a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [4].

As propriedades superficiais da magnetita e da maghemita diferem pela presença de vacâncias para compensar o estado de oxidação de até 1/3 dos átomos de Fe, o que pode ter implicações para as operações de beneficiamento de minério e subsequentes processos siderúrgicos. Essa conversão mineralógica também pode afetar as propriedades de quebra e de superfície das partículas de minério de ferro. Dessa forma, é essencial a correta identificação e quantificação desses minerais para a determinação da textura do minério.

A maghemita tem suscetibilidade magnética semelhante à da magnetita [5] e pode ser facilmente mal interpretada como magnetita ou hematita pela maioria dos métodos mineralógicos. Deste modo, acredita-se que a maghemita possa estar sendo identificada como magnetita e/ou hematita em rotinas de caracterização de minérios de ferro. Embora vários métodos para a caracterização mineral e textural de minérios de ferro tenham sido desenvolvidos nos últimos anos [6-14], nenhum deles considera a maghemita. O desenvolvimento de uma técnica microestrutural para identificação da maghemita abriria a possibilidade de adicionar tal técnica em alguns dos métodos estabelecidos para caracterização de minério de ferro.

No presente trabalho, um espectrômetro Raman acoplado a um microscópio ótico de luz refletida (microsonda Raman) foi utilizado para validar o método proposto por Neumann e Medeiros [3] para a identificação e quantificação de maghemita, magnetita e produtos intermediários em minérios de ferro através de difração de raios X e método de Rietveld [15].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo foi realizado em duas fases, com o mesmo método e, respectivamente, com:

- (i) 3 amostras do Quadrilátero Ferrífero (Guanhães, Guanhães 2, Espinhaço) e 3 amostras de solos (Guaíra, Ilha Grande, Mato Grosso);
- (ii) 6 amostras de minérios de ferro dos segmentos norte (N4WN) e sul (N4WS) da mina de minério de ferro N4W em Carajás.

As amostras foram concentradas com um ímã de ferrite (Alnico V). As frações ferromagnéticas foram homogeneizadas e, com o uso de um amostrador rotativo, foram amostradas 4 g de cada uma para análise de difração de raios X e mais 1 g de cada para confecção de uma seção polida.

Para as análises de difração de raios X, as amostras foram moídas num moinho McCrone com 15 ml de água e meio moedor de ágata, durante 10 minutos. As suspensões de amostras moídas foram descarregadas em placas de Petri de PTFE e secas em estufa a 60°C. Quando secas, as amostras foram suavemente moídas em um grau de ágata, carregadas em suportes de amostra tipo *backload*, a fim de reduzir orientação preferencial, e analisadas em um difratômetro de raios X Bruker-AXS D4 Endeavour, usando radiação $\text{CoK}\alpha$. As análises quantitativas foram realizadas pelo método de refinamento do espectro multifásico total (método de Rietveld [15]) com o software Bruker-AXS Diffrac.Topas, versão 5.0. Os arquivos de estrutura cristalina das fases refinadas foram obtidos a partir dos bancos de dados Bruker-AXS e COD (*Crystallographic Open Database*), com implementação para o refinamento restrito de substituições isomórficas em goethita [16], hematita [17] e a solução sólida magnetita-maghemita [3].

Para microscopia, outras subamostras foram moldadas em resina epóxi de cura fria, desbastadas e polidas. Os blocos polidos foram analisados por microscopia ótica de luz refletida (Zeiss Axioimager M2.m) e microsonda Raman. Foi utilizado um espectrômetro Horiba Jobin-Yvon LabRam 800HR, usando um laser de excitação de 632,8 nm com filtros de densidade neutra para reduzir a potência do laser a 0,7 mW a fim de evitar a oxidação [18]. Mesmo reduzindo a potência do laser, os espectros tiveram que ser medidos rapidamente, por três acumulações de 2 segundos cada, uma vez que a diminuição da intensidade das vibrações de diagnóstico de maghemita foi observada para tempos de medição mais longos.

3 RESULTADOS

3.1 Primeira fase

As seis amostras utilizadas na primeira fase do estudo apresentaram mineralogia variada, conforme apresentado na Tabela 1, que apresenta a análise mineralógica quantitativa pelo método de Rietveld das amostras de solos e minérios de ferro do Quadrilátero Ferrífero. A diferenciação de magnetita e maghemita em difratogramas de raios X é qualitativamente difícil, uma vez que ambas têm uma estrutura cristalina muito semelhante e compartilham a maioria dos picos; picos diagnósticos de baixa intensidade podem não ser observados quando a quantidade de maghemita é

subordinada à da magnetita na amostra. Entretanto, a oxidação da magnetita, sendo transformada em maghemita, pode ser calculada pelo refinamento do método de Rietveld, que pode lidar com a superposição de picos. O método implementado por Neumann e Medeiros [3] é baseado na diferença do coeficiente de espalhamento entre átomos e vacâncias de ferro bivalente e trivalente, limitado pela variação linear do tamanho do eixo cristalográfico a da célula unitária, conforme determinado por Gorski e Scherer [4], estabelecendo uma relação com x (chi, razão estequiométrica de átomos de $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$) igual a $a = 0,1094 x + 8,3424$.

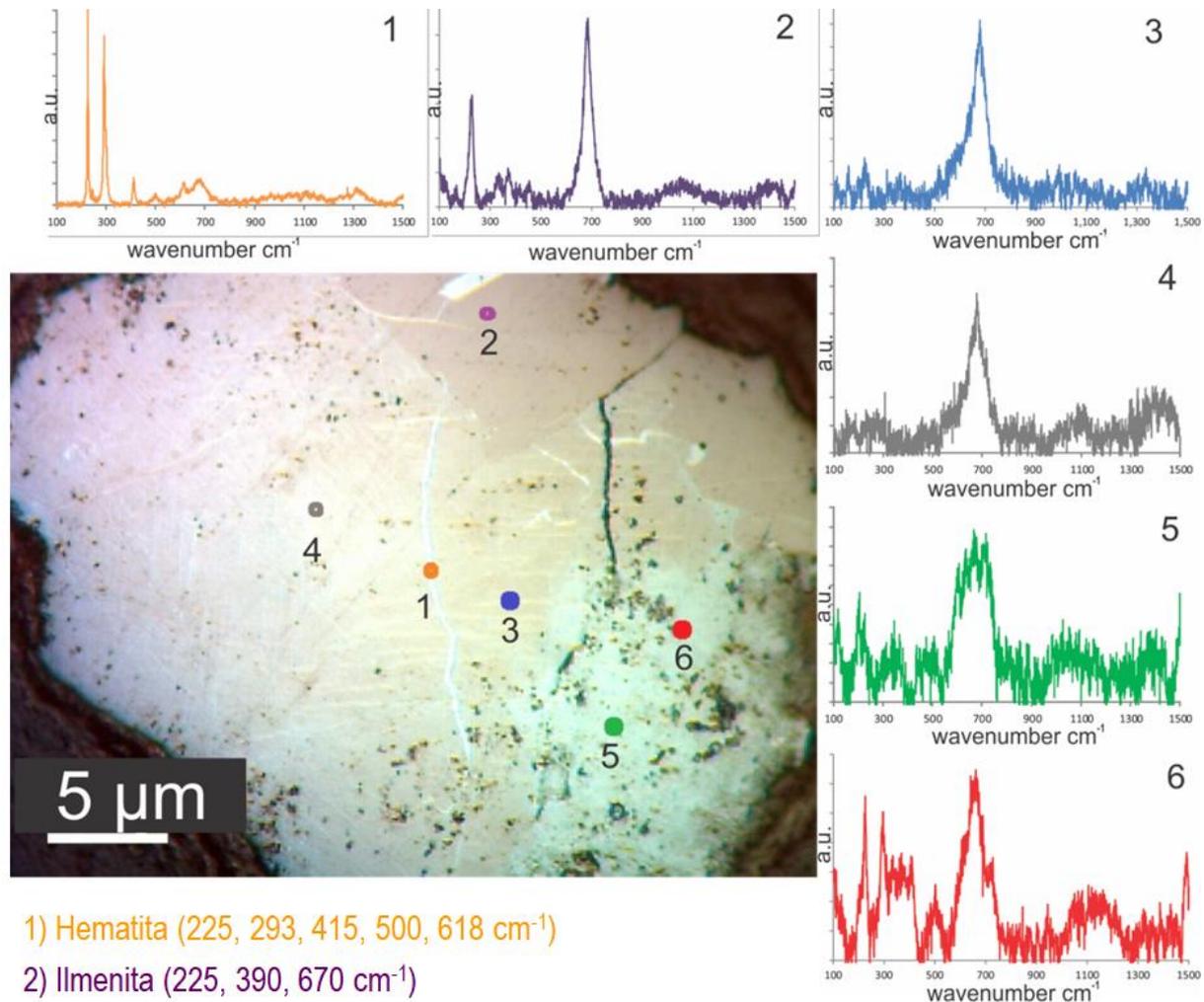
Na Tabela 1, pode-se observar que as amostras com maiores quantidades de magnetita (Ilha Grande e Guanhães 2) também apresentam valores máximos de $x = 0,5$, indicando que nestas amostras a magnetita é estequiométrica, ou seja, não sofreu oxidação. A amostra de solo do Mato Grosso também tem magnetita quase estequiométrica, com $x = 0,45$. Por outro lado, a amostra de Guaíra mostra $x = 0$, indicando a maghemita como a única fase ferromagnética. Guanhães ($x = 0,194$) e Espinhaço ($x = 0,224$) são intermediários, indicando que sua magnetita está parcialmente oxidada.

Tabela 1. Análise quantitativa, substituições e grau de estequiometria (x) nas amostras de solo e do Quadrilátero Ferrífero

Mineral (%p/p)	Solo			Quadrilátero Ferrífero		
	Guaíra	Ilha Grande	Mato Grosso	Guanhães	Guanhães 2	Espinhaço
Hematita-Al	32,5	9,5	18,8	80,4	13,1	96,3
Caulinita	26,9	–	–	–	–	–
Gibbsita	26,5	–	–	–	–	–
Ilmenita	3,7	3,5	62,9	14,3	–	–
Anatásio	3,4	–	–	–	–	–
Quartzo	2,3	0,6	2	3,6	0,6	1,4
Magnetita não-esteq.	2,3	86,4	8,9	0,4	86,3	2,3
Titanita	1,5	–	–	–	–	–
Goethita-Al	0,9	–	–	–	–	–
Rutilo	–	–	7,4	–	–	–
Talco	–	–	–	1,3	–	–
Substituições (mol)						
Fe ⁺³ hematita	0,871	1	0,9	0,98	0,992	0,979
Al ⁺³ hematita	0,122	0	0,045	0,011	0,008	0,006
OH ⁻ hematita	0,019	0,03	0,14	0,027	0,048	0,045
Al goethita	0,228	–	–	–	–	–
x magnetita	0	0,5	0,45	0,194	0,5	0,224

A microscopia ótica e a espectroscopia Raman corroboraram a detecção de maghemita e magnetita não-estequiométrica nessas amostras. A Figura 1 apresenta uma partícula típica do solo Guaíra, medindo aproximadamente 20 μm , euédrica e com intercrescimento de vários óxidos, uma fase chamada de martita, principalmente pseudomorfo de hematita mantendo o hábito da magnetita. Nessa partícula, hematita (225, 293, 415, 500, 618 cm^{-1}) e provavelmente ilmenita (225, 390 e 678 cm^{-1}) foram observadas nos pontos 1 e 2, respectivamente; espectros de magnetita não-estequiométrica foram gerados com bandas próximas a 675 cm^{-1} nos pontos 3 e 4; e espectros de maghemita com o dublete 667-720 cm^{-1} [19, 20, 21]

foram obtidos nos pontos 5 e 6. O ponto 6 é provavelmente uma mistura de maghemita e goethita (243, 293, 385, 399, 470 e 543 cm^{-1}) que é uma associação frequentemente observada. Segundo van der Weerd et al. [20] e Muralha et al. [22], o aumento do estado de oxidação na magnetita não-estequiométrica pode alterar a vibração principal de 665-670 cm^{-1} para valores mais elevados.



1) Hematita (225, 293, 415, 500, 618 cm^{-1})

2) Ilmenita (225, 390, 670 cm^{-1})

3) Magnetita não-estequiométrica (~675 cm^{-1})

4) Magnetita não-estequiométrica

5) Maghemita (667 e 720 cm^{-1})

6) Goethita (243, 293, 385, 399, 470, 547 cm^{-1}) + Maghemita (667 e 720 cm^{-1})

Figura 1. Espectros Raman de uma partícula de solo Guairá, com intercrescimento dos seguintes minerais: hematita (ponto 1); ilmenita provável (ponto 2); magnetita não-estequiométrica (pontos 3 e 4); maghemita (ponto 5); e uma mistura de maghemita e goethita (ponto 6).

3.2 Segunda fase

A Tabela 2 apresenta a análise mineralógica quantitativa pelo método de Rietveld das amostras de minérios de ferro das minas N4WN (AM-01A, AM-01B e AM-01H) e N4WS (AM-02A, AM-02C e AM-02J) em Carajás. A mineralogia compreende hematita, goethita, magnetita/magemita, quartzo, caulinita e gibbsita, conforme mostrado na Tabela 2. Enquanto a principal fase ferromagnética em N4WN tem um

estado de oxidação semelhante ao da maghemita ($x = 0,057, 0,069$ e $0,071$), na mina N4WS seu estado de oxidação é mais próximo ao da magnetita ($x = 0,340, 0,399$ e $0,413$).

Tabela 2. Análise quantitativa, substituições e grau de estequiometria (x) nas amostras de minério de Carajás

Mineral (%p/p)	N4WN			N4WS		
	AM-01A	AM-01B	AM-01H	AM-02A	AM-02C	AM-02J
Caulinita	1,5	1,4	1,4	0,2	0,3	0,2
Quartzo	0,6	0,7	0,7	0,5	0,7	0,4
Goethita-Al	5,8	6,2	5,6	18,1	18,1	18,4
Hematita-Al	87,6	87,3	87,7	77,4	77,3	77,7
Magnetita não-esteq.	4,5	4,4	4,5	3,4	3,3	3,0
Gibbsita	0,0	0,0	0,0	0,4	0,4	0,3
Substituições (mol)						
Fe ⁺³ hematita	0,971	0,972	0,971	0,964	0,963	0,963
Al ⁺³ hematita	0,004	0,005	0,005	0,005	0,006	0,006
OH ⁻ hematita	0,074	0,069	0,072	0,094	0,096	0,095
Al goethita	0,007	0,011	0,011	0,033	0,032	0,036
x magnetita	0,069	0,057	0,071	0,413	0,340	0,399

A análise por microscopia ótica revelou que as amostras de N4WS são compostas principalmente de grãos de hematita, muitos deles produto da oxidação da magnetita que também é abundante nessas amostras. Quantitativamente, isso corrobora os resultados da análise pelo método de Rietveld mostrada na Tabela 2. A transição da magnetita para a hematita pode ser observada em vários estágios, variando de uma leve alteração, afetando apenas as bordas dos grãos de magnetita, até grãos de magnetita euédrica totalmente substituída por hematita. A martita é uma textura comumente observada. A maghemita, embora não muito abundante, apresenta uma cor cinza azulada e geralmente ocorre em grãos de hematita próximos a resquícios de magnetita e/ou magnetita não-estequiométrica, como confirmado por espectroscopia Raman. A Figura 2 mostra imagens de grãos de hematita de N4WS nos quais algumas regiões de magnetita e maghemita são apontadas, junto com espectros Raman de maghemita. A Figura 2 ilustra como é difícil diferenciar magnetita (cinza rosado) e maghemita (cinza azulado) em imagens de campo claro de microscopia ótica de luz refletida.

As amostras da mina N4WN são muito porosas e a hematita também é o mineral predominante. Há raras ocorrências de magnetita cinza rosada, em consonância com os baixos teores de magnetita e com os baixos valores de x – tendendo para a maghemita (Tabela 2). A magnetita está principalmente intercalada com a hematita, evidenciando a reação de oxidação magnetita-hematita e sugerindo que ela é na verdade uma magnetita não-estequiométrica. Ao contrário das amostras de N4WS, a martita é raramente observada, provavelmente porque a maioria dos grãos de magnetita foi integralmente convertida em hematita. Goethita é comum nas bordas dos grãos de hematita. A Figura 3 apresenta uma imagem de um grão de hematita de N4WN em que um domínio de maghemita é apontado a partir da identificação por seu espectro Raman. Ao contrário das amostras de N4WS, a maghemita cinza azulada é escassa em amostras de N4WN. Todavia, isso pode ser devido ao fato de

que os supostos domínios da solução sólida de magnetita-maghemita sejam mais finos do que a resolução espacial do microscópio empregado.

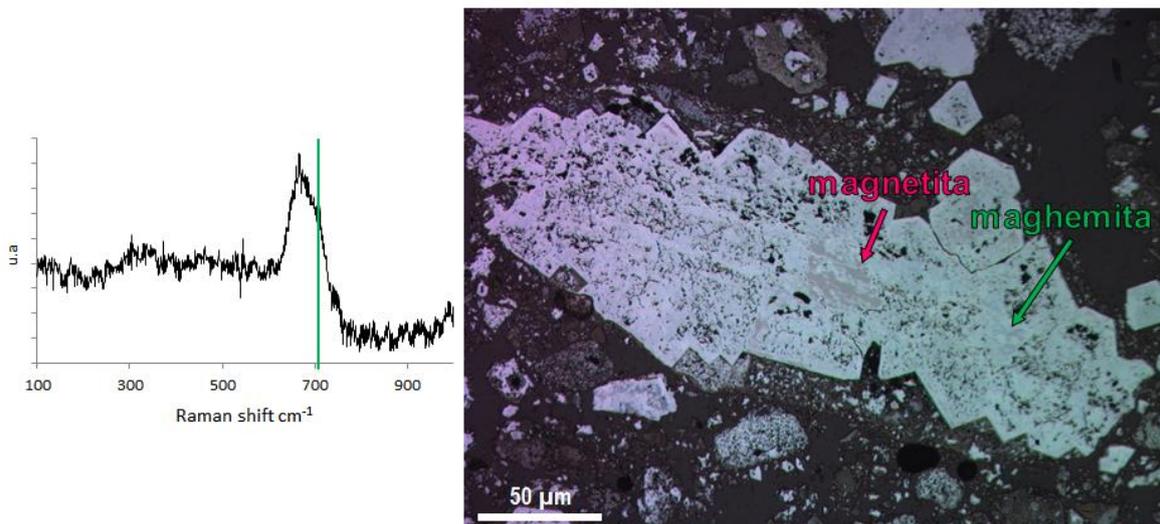
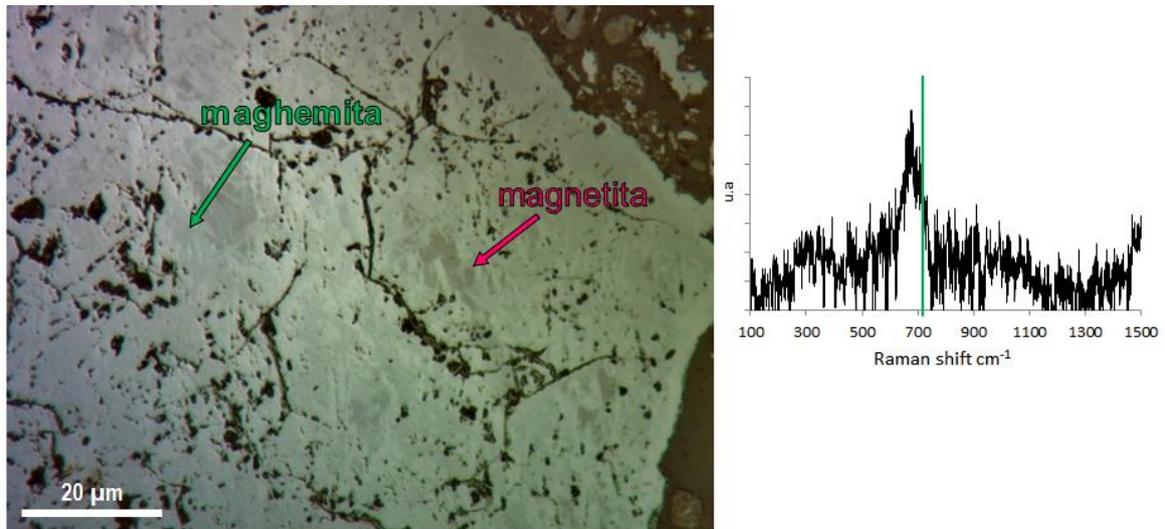


Figura 2. Espectros Raman de maghemita obtidos em grãos de amostras da mina N4WS observados por microscopia ótica de luz refletida em modo campo claro, com hematita (branco), maghemita (cinza azulado), magnetita (cinza rosado) e goethita (cinza escuro).

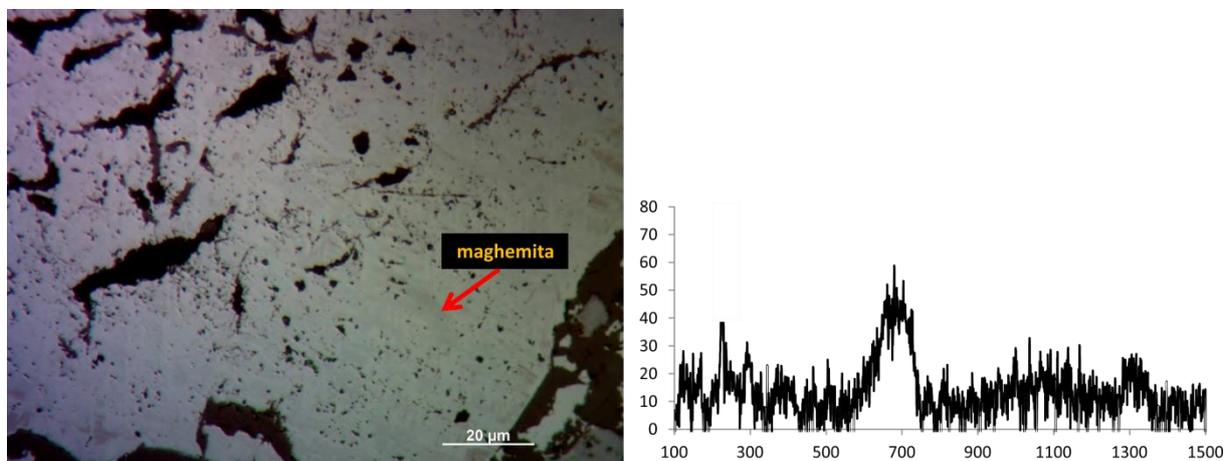


Figura 3. Espectro Raman de maghemita obtido em um pequeno domínio de magnetita não-estequiométrica em um grão de hematita de uma amostra da mina N4WN observado por microscopia ótica de luz refletida em modo campo claro.

Cabe ressaltar que a identificação da maghemita em microscopia ótica de luz refletida é uma tarefa difícil e trabalhosa, pois não há consenso sobre suas características, principalmente sua cor, que é descrita na literatura [23,24] como cinza-claro, cinza-azulado, lilás e marrom rosado. Meurant [25] desenvolveu empiricamente uma escala de cores para determinar o estágio de oxidação da magnetita em que a magnetita estequiométrica seria cinza rosada, passando a rosa acastanhada à medida que seu grau de oxidação aumenta, até se tornar azul claro quando completamente transformada em maghemita. No entanto, Morris [26], com base na observação de amostras dos depósitos de Hamersley, BIFs do Brasil e Libéria, afirmou que, na prática, os minérios de ferro geralmente exibem suas fases magnéticas oxidadas com uma cor rosa acastanhada, e as fases de coloração azulada, tipicamente encontradas na literatura, são observadas apenas em algumas espécies.

4 CONCLUSÃO

Acredita-se que a maghemita possa estar sendo identificada como magnetita e/ou hematita em rotinas de caracterização de minérios de ferro. A associação da espectroscopia Raman com microscopia ótica foi utilizada para validar a identificação e quantificação de magnetita não-estequiométrica em amostras de solo e minério por difração de raios X e pelo método de Rietveld. O refinamento da substituição isomórfica de Fe^{2+} por Fe^{3+} que caracteriza a transição da magnetita para a maghemita isoestrutural é, portanto, capaz de determinar tanto a extensão da oxidação da magnetita quanto a quantidade do mineral, bem como de todas as outras fases da amostra. Seu uso pôde confirmar a presença de magnetita não-estequiométrica com diferentes estágios de oxidação em minérios de ferro das minas N4WN e N4WS de Carajás (Brasil).

Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio das agências financiadoras brasileiras CNPq, Finep, ANP e FAPERJ. RHV Cruz agradece ao MCTIC e ao CNPq pela bolsa DTI no âmbito do programa PCI. OdFM Gomes agradece ao CNPq e à FAPERJ pelo apoio financeiro, processos 311179/2014-2 e E-26/202.862/2015, respectivamente. R Neumann agradece ao CNPq pelo apoio financeiro, processo 302828/2015-0.

REFERÊNCIAS

- 1 Gallagher KJ, Feitknecht W, Mannweiler U. Mechanism of Oxidation of Magnetite to $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. *Nature*. 1968; 217:1118–1121.
- 2 Walter AV, Nahon D, Flicoteaux R, Girard JP, Melfi A. Behaviour of major and trace elements and fractionation of REE under tropical weathering of a typical apatite-rich carbonatite from Brazil. *Earth and Planetary Science Letters*. 1995; 136:591–602.
- 3 Neumann R, Medeiros EB. Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. *International Journal of Mineral Processing*. 2015; 144:1–10.

- 4 Gorski CA, Scherer MM. Determination of nanoparticulate magnetite stoichiometry by Mossbauer spectroscopy, acidic dissolution, and powder X-ray diffraction: A critical review. *American Mineralogist*. 2010; 95:1017–1026.
- 5 Cullity BD, Graham CD. *Introduction to Magnetic Materials*. Hoboken (NJ): Wiley; 2009.
- 6 Donskoi E, Suthers SP, Fradd SB, Young JM, Campbell JJ, Raynlyn TD, et al. Utilization of optical image analysis and automatic texture classification for iron ore particle characterisation. *Minerals Engineering*. 2007; 20(5):461–471.
- 7 Pirard E, Lebichot S, Krier W. Particle texture analysis using polarized light imaging and grey level intercepts. *International Journal of Mineral Processing*. 2007; 84:299-309.
- 8 Gomes ODM, Paciornik S. Iron ore quantitative characterization through reflected light-scanning electron co-site microscopy. In: *Proceedings of the 9th International Congress for Applied Mineralogy*. Carlton: The AusIMM; 2008. p. 699–702.
- 9 Iglesias JCA, Gomes ODM, Paciornik S. Automatic recognition of hematite grains under polarized reflected light microscopy through image analysis. *Minerals Engineering*. 2011; 24(12):1264–1270.
- 10 Gomes ODM, Iglesias JCA, Paciornik S, Vieira MB. Classification of hematite types in iron ores through circularly polarized light microscopy and image analysis. *Minerals Engineering*. 2013; 52:191–197.
- 11 Vieira MB, Paciornik S, Gomes ODM, Iglesias JCA, Borges AAM. Automatic morphometry and classification of crystals of iron oxides. 2015. (United States Patent 9121813).
- 12 Delbem ID, Galéry R, Brandão PRG, Peres AEC. Semi-automated iron ore characterisation based on optical microscope analysis: quartz/resin classification. *Minerals Engineering*. 2015; 82:2–13.
- 13 Donskoi E, Poliakov A, Holmes R, Suthers S, Ware N, Manuel J, et al. Iron ore textural information is the key for prediction of downstream process performance. *Minerals Engineering*. 2016; 86:10–23.
- 14 Iglesias JCA, Augusto KS, Gomes ODM, Domingues ALA, Vieira MB, Casagrande C, et al. Automatic characterization of iron ore by digital microscopy and image analysis. *Journal of Materials Research and Technology*. 2018; 7(3):376–380.
- 15 Cheary RW, Coelho, A. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*. 1992; 25:109–121.
- 16 Knorr K, Neumann R. *Advances in Quantitative X-Ray Mineralogy: Mixed Crystals in Bauxite*. In: *Proceedings of the 10th International Congress for Applied Mineralogy*. Berlin: Springer; 2012. p. 377–384.
- 17 Neumann R, Avelar AN, da Costa GM. Refinement of the isomorphic substitutions in goethite and hematite by the Rietveld method, and relevance to bauxite characterisation and processing. *Minerals Engineering*. 2014; 55:80–86.
- 18 Faria DLAd, Silva SV, Oliveira MT. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. 1997; 28:873–878.
- 19 Ohtsuka T, Kubo K, Sato N. Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150° C in air. *Corrosion-NACE*. 1986; 42:476–481.
- 20 Van der Weerd J, Rehren T, Firth S, Clark RJH. Identification of iron oxide impurities in earliest industrial-scale processed platinum. *Materials Characterization*. 2004; 53:63–70.
- 21 Legodi MA, De Waal D. The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*. 2007; 74:161–168.
- 22 Muralha VSF, Rehren T, Clark RJH. Characterization of an iron smelting slag from Zimbabwe by Raman microscopy and electron beam analysis. *Journal Raman Spectroscopy*. 2011; 42:2077–2084.
- 23 Craig J, Vaughan D. *Ore Microscopy & Ore Petrography*. New York (NY): John Wiley and Sons; 1981.

- 24 Donskoi E, Poliakov A, Manuel J. Automated optical image analysis of natural and sintered iron ore. In: Lu L, editor. Iron Ore: Mineralogy, Processing and Environmental Issues. Perth: Elsevier; 2015. v. 1, p. 101–159.
- 25 Meurant G. Regional Studies and Specific Deposits. Amsterdam: Elsevier; 2012.
- 26 Morris RC. Supergene Alteration of Banded Iron-Formation. In: Trendall AF, Morris RC, editors. Iron-Formation Facts and Problems. Developments in Precambrian Geology, v. 6. Amsterdam: Elsevier; 1983 p. 513–534.