

Mineralogia e susceptibilidade magnética dos óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná

Mineralogy and magnetic susceptibility of iron oxides of B horizon of Paraná state soils

Ivan Granemann de Souza Junior^{1*} Antonio Carlos Saraiva da Costa¹ Cesar Crispim Vilar^{II}
Allan Hoepers¹

RESUMO

Os solos tropicais altamente intemperizados tendem a acumular residualmente óxidos de ferro e alumínio. Entre os óxidos e hidróxidos de ferro presentes na fração argila, a goethita (Gt) e a hematita (Hm) são os mais abundantes e estudados. No entanto, há poucos estudos acerca da identificação e quantificação da maghemita (Mh), um mineral ferrimagnético que está na fração argila dos solos, principalmente naqueles desenvolvidos de rochas máficas. A Mh e a magnetita (Mt) são responsáveis pela magnetização espontânea dos solos. Esse atributo mineralógico pode ser medido nos solos e sedimentos pela susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}), cuja magnitude é proporcional à concentração dos minerais ferrimagnéticos e é objeto de estudos em todo mundo. O objetivo deste trabalho foi identificar e quantificar, por χ_{BF} , os minerais ferrimagnéticos de 32 amostras do horizonte B de solos do Estado do Paraná. As formas minerais presentes na fração argila concentrada de óxidos de ferro foram identificadas e semiquantificadas por difratometria de raios-X (DRX). Nessa fração, os minerais mais abundantes são a Gt e a Hm. A Mh foi detectada em 31 amostras por χ_{BF} e em apenas 17 por DRX. Os valores de χ_{BF} variaram de 16 a 8.077 na TFSA, de 12 a 7.953 na fração argila e de 0 a 18.737x10⁻⁸ m³ kg⁻¹ na fração argila, após concentração dos óxidos de ferro. A Mh dos solos estudados apresentou valor médio de χ_{BF} em 62.728x10⁻⁸ m³ kg⁻¹ e sua presença nos difratogramas de raios-X só foi verificada em amostras com valores de χ_{BF} acima de 1.000x10⁻⁸ m³ kg⁻¹.

Palavras-chave: fração argila, minerais ferrimagnéticos, DRX.

ABSTRACT

Highly weathered tropical soils tend to accumulate iron and aluminum oxy-hydroxides. Among the iron oxy-

hydroxides found in the clay fraction, goethite (Gt) and hematite (Hm) are the most abundant and studied. A smaller number of investigations have been published to identify and to quantify maghemite (Mh), a ferrimagnetic mineral present in the clay size fraction of the soils, mainly in those developed from mafic rocks. Maghemite, along with magnetite (Mt) is responsible for the spontaneous magnetic behavior of the soils. This mineralogical attribute can be easily measured, in soils and sediments by mass magnetic susceptibility (χ_{LF}), which magnitude is proportional to the concentration of ferrimagnetic minerals and it has been object of studies worldwide. The purpose of this research was to identify and quantify, by χ_{LF} , the ferrimagnetic minerals of 32 samples from B-horizons of Paraná state soils. The mineral species present in the iron oxides concentrated clay size fractions were identified and semiquantified by x-rays diffraction (XRD). In this fraction the most abundant minerals are Gt and Hm. Maghemite was detected in 31 samples by χ_{LF} and in only 17 samples by XRD. The χ_{LF} values ranged from 16 to 8.077x10⁻⁸ m³ kg⁻¹ in the fine earth; from 12 to 7.953x10⁻⁸ m³ kg⁻¹ in clay fraction and from 0 to 18.737x10⁻⁸ m³ kg⁻¹ in clay fraction, after concentration of the iron oxides. The Mh of the soils presented an average value of 62.728x10⁻⁸ m³ kg⁻¹ and their presence in the X-rays diffractograms was only observed in samples with χ_{LF} values above 1.000x10⁻⁸ m³ kg⁻¹.

Key words: clay fraction, ferrimagnetic minerals, XRD.

INTRODUÇÃO

Os solos das regiões tropicais e subtropicais tendem a acumular, residualmente, óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. De acordo com SCHWERTMANN & HERBILLON (1992), os óxidos de ferro ocupam, em

¹Departamento de Agronomia, Universidade Estadual de Maringá (UEM), Av. Colombo, 5790, 87020-260, Maringá, PR, Brasil. E-mail: igsjunior@uem.br. *Autor para correspondência.

^{II}Programa de Pós-graduação em Agronomia, UEM, Maringá, PR, Brasil.

termos quantitativos, o segundo maior grupo de minerais na fração argila, nos solos altamente intemperizados, como os Latossolos. Nessa fração, em solos derivados de rochas vulcânicas, a goethita-Gt (α -FeOOH) e a hematita-Hm (α -Fe₂O₃) são os óxidos de ferro mais abundantes (FONTES & WEED, 1991; COSTA et al., 1999). Esses minerais são formados em condições distintas, de forma que o aumento da concentração de um ocorre em detrimento do outro. Assim, a relação Hm/(Hm+Gt) reflete a condição de formação do mineral e serve como indicador pedogenético (KÄMPF & CURI, 2000; INDA JUNIOR & KÄMPF, 2005).

Alguns solos apresentam magnetização espontânea, causada pela presença de minerais ferrimagnéticos, como a magnetita-Mt (Fe₃O₄), na fração areia e silte, e a maghemita-Mh (γ -Fe₂O₃), na fração argila (KÄMPF & CURI, 2000). A Mt e a Ti-magnetita (titano-magnetita) presentes nos solos são herdadas do material de origem, e a Mh e/ou Ti-maghemita (titano-maghemita) são formadas pela oxidação da magnetita (BARRÓN & TORRENT, 2002). Outro mecanismo de formação de Mh no solo se dá pela queima de outros óxidos de ferro, como a Gt e a Hm, na presença de material orgânico (MULLINS, 1977; SCHWERTMANN & CORNELL, 1991). Tal mecanismo tem sido contestado (FONTES & WEED, 1991) em razão da presença de consideráveis quantidades de Mh em profundidade, onde seria difícil o fogo atingir.

A presença de minerais ferrimagnéticos no solo pode ser facilmente detectada no campo com um ímã de mão (RESENDE et al., 1988; FERREIRA, et al., 1994). Os solos com elevada susceptibilidade magnética, os chamados solos magnéticos (FERREIRA et al., 1994), ocupam aproximadamente 5% do território nacional e 50% do Estado do Paraná. Esses solos, normalmente, apresentam elevado potencial agrícola. Trabalhos na literatura mostram que os minerais ferrimagnéticos são capazes de reter quantidades consideráveis de Mn, Cr, V, Ni, Cu e Zn (CURI & FRANZMEIER, 1987; FERREIRA, et al., 1994; KER, 1997; SCHAEFER et al., 2008). Os valores de susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{BF}) são proporcionais à concentração de minerais ferrimagnéticos na amostra e têm sido utilizados em diversos estudos (MULLINS, 1977; DEARING, 1994), pois seus valores são altamente sensíveis e podem detectar a presença desses minerais em níveis de detecção bem abaixo daqueles encontrados na difração de raios-X (DRX) e na espectroscopia Mössbauer (MAHER, 1986). Nesse sentido, RESENDE et al. (1988) sugerem a utilização da χ_{BF} como critério de classificação de solos em virtude de sua simplicidade de determinação.

O presente trabalho teve como objetivo determinar a χ_{BF} da TFSA, da fração argila e da fração argila concentrada de óxidos de ferro do horizonte B de solos do Estado do Paraná formados a partir de diferentes materiais de origem e suas relações com a mineralogia dos óxidos de ferro desses solos.

MATERIAL E MÉTODOS

De um total de 307 amostras dos diferentes horizontes B de solos do Estado do Paraná, utilizados num estudo geoquímico (dados não publicados), foram selecionadas 32 amostras, com base nos valores de χ_{BF} . Na seleção, objetivou-se comparar solos com variações na concentração de minerais ferrimagnéticos presentes. Entre as amostras analisadas, 23 eram desenvolvidas a partir do intemperismo de rochas vulcânicas (predominantemente basalto), uma de granito porfirítico e oito de rochas sedimentares (MINEROPAR, 2001).

As amostras foram secas ao ar, destorroadas, passadas em peneira de malha de 2mm (TFSA) e encaminhadas para análise. As metodologias utilizadas para a análise granulométrica e química dos solos estão descritas em EMBRAPA (1997) e foram realizadas no Laboratório de Química e Mineralogia do Solo (LQMS) do Departamento de Agronomia da Universidade Estadual de Maringá.

Para separação da fração argila, fracionou-se o solo, sendo utilizados 50g de TFSA de cada amostra. Utilizou-se NaOH 0,2mol L⁻¹ como agente dispersante, mantendo as amostras sob agitação mecânica por 8 horas. A fração argila foi separada por sifonamento, respeitando o tempo de sedimentação das partículas, conforme lei de Stokes, considerando valor de 2,65g cm⁻³ como densidade média das partículas. Após a separação, a fração argila foi floculada com MgCl₂ 1mol L⁻¹, o excesso de sais foi removido, e foi congelada em nitrogênio líquido e liofilizada.

Os óxidos de ferro presentes na fração argila foram concentrados utilizando-se NaOH 5mol L⁻¹ fervente (KÄMPF & SCHWERTMANN, 1982). A composição mineralógica dos resíduos após a dissolução seletiva da caulinita e gibbsita foi avaliada por DRX. As amostras foram analisadas na forma de pó após adição de silício (~ 5% v/v) como padrão interno. Os difratogramas de raios-X foram obtidos entre 10 e 80 °2 θ , em intervalos de 0,02 °2 θ por 0,6 segundos, utilizando radiação de CuK α e filtro de Ni num equipamento Shimadzu XRD-6000 pertencente ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá.

A distribuição de Hm, Gt e Mh foi estimada com base na área dos reflexos d_{012} (x 3,5) para Hm, d_{110} para Gt (SCHWERTMANN & LATHAN, 1986) e a área do reflexo d_{220} (x 3,5) para Mh (COSTA et al., 1999). O teor de óxidos de ferro (Fed) e alumínio livres (Ald) foi determinado no extrato por espectroscopia de absorção atômica após extração com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (MEHRA & JACKSON, 1960).

A χ_{BF} foi determinada na TFSA, na fração argila e na fração argila concentrada em óxidos de ferro. As amostras foram quantitativamente (m) transferidas para frascos plásticos num volume de 10cm³. No caso da fração argila concentrada de óxidos de ferro, utilizou-se açúcar para completar o volume. A χ_{BF} das amostras foi determinada num equipamento Bartington MS2, com um sensor Bartington MS2B. A χ_{BF} foi determinada em baixa (χ_{BF} =0,47 kHz) e alta frequência (χ_{AF} =4,7 kHz) e calculada pela expressão: $\chi_{BF}=(10 \times \kappa) m^{-1}$; em que κ (leitura) é adimensional.

A frequência dependente da susceptibilidade magnética por unidade de massa (χ_{FD} , %) foi determinada pela diferença entre as medidas em baixa e alta frequência, conforme a expressão: $\chi_{FD}(\%)=100 \times [(\chi_{BF} - \chi_{AF})/\chi_{BF}]$ (DEARING, 1994). Esse atributo mineralógico serve como uma medida qualitativa da presença de minerais magnéticos de domínio simples e múltiplos (DEARING, 1994; COSTA et al., 1999).

A análise estatística dos dados foi efetuada a partir de modelos de correlação existentes no programa estatístico SAS (SAS, 1999).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor médio de argila encontrado nos solos estudados foi de 646g kg⁻¹ e variou de 340 a 880g kg⁻¹. A capacidade de troca catiônica a pH 7 variou de 39 a 273mmol_c kg⁻¹, mostrando a grande variação existente nas condições pedogenéticas de formação dos solos, especialmente o material de origem (Tabela 1). Os teores de Fe_d na fração argila dos solos variaram de 20,53 a 137,71g kg⁻¹, mostrando a variação existente na intensidade de intemperismo (KÄMPF & CURI, 2000) e favorecendo o acúmulo de ferro nos solos mais intemperizados. Os teores de Al_d, nas mesmas amostras, variaram de 5,59 a 27,19g kg⁻¹ e são compatíveis com valores de substituição isomórfica (Fe_{2-x}Al_xO₃) de 11 a 43%, respectivamente, confirmando a amplitude na intensidade de intemperismo das amostras utilizadas.

A composição mineralógica da fração argila concentrada em óxidos de ferro é dominada por Hm e Gt. A relação Hm/Hm+Gt variou de 0 a 1,00 e apresentou valor médio de 0,53, resultado da ampla variação na constituição mineralógica. Todavia, em nenhuma das amostras, encontrou-se a Hm como único óxido de ferro, e a sua concentração variou de 0 a 889g kg⁻¹. Esse mineral ocorreu sempre associado à maghemita (CURI & FRANZMEIER, 1987; BARRÓN & TORRENT, 2002), presente em concentrações de até 297g kg⁻¹. A maior presença de Hm com Mh associada foi verificada nos solos derivados de basalto, enquanto os maiores teores de Gt foram observados em solos derivados de rochas de composição ácida e nas sedimentares, com menor teor de ferro (COSTA et al., 1999).

Tabela 1 - Teor de argila, valor T, teores de Fe e Al livres, substituição isomórfica e teores de hematita, goethita e maghemita dos solos estudados.

	Mínimo	Média	Máximo	DP	CV (%)
-----TFSA-----					
Argila (g kg ⁻¹)	340	646	880	149	23
T (mmol _c kg ⁻¹)	39	124	273	53	43
-----Fração argila-----					
Fed (g kg ⁻¹)	20,53	82,55	137,71	31,09	38
Ald (g kg ⁻¹)	5,59	12,64	27,19	6,13	46
SI (cmol mol ⁻¹)	0,08	0,20	0,43	0,13	63
-----Fração argila após tratamento com NaOH 5mol L ⁻¹ -----					
Hm (g kg ⁻¹)	0	478	889	312	65
Gt (g kg ⁻¹)	0	457	1000	364	80
Mh (g kg ⁻¹)	0	65	297	84	129
Hm/(Hm+Gt)	0,00	0,53	1,00	0,37	69

T=capacidade de troca catiônica a pH 7; Fed e Ald=teores de Fe e de Al livres extraíveis pelo ditionito-citrato-bicarbonato de sódio; SI=substituição isomórfica do Fe pelo Al nos óxidos de ferro; Hm=hematita; Gt=goethita; Mh=maghemita; DP=desvio padrão; CV=coeficiente de variação.

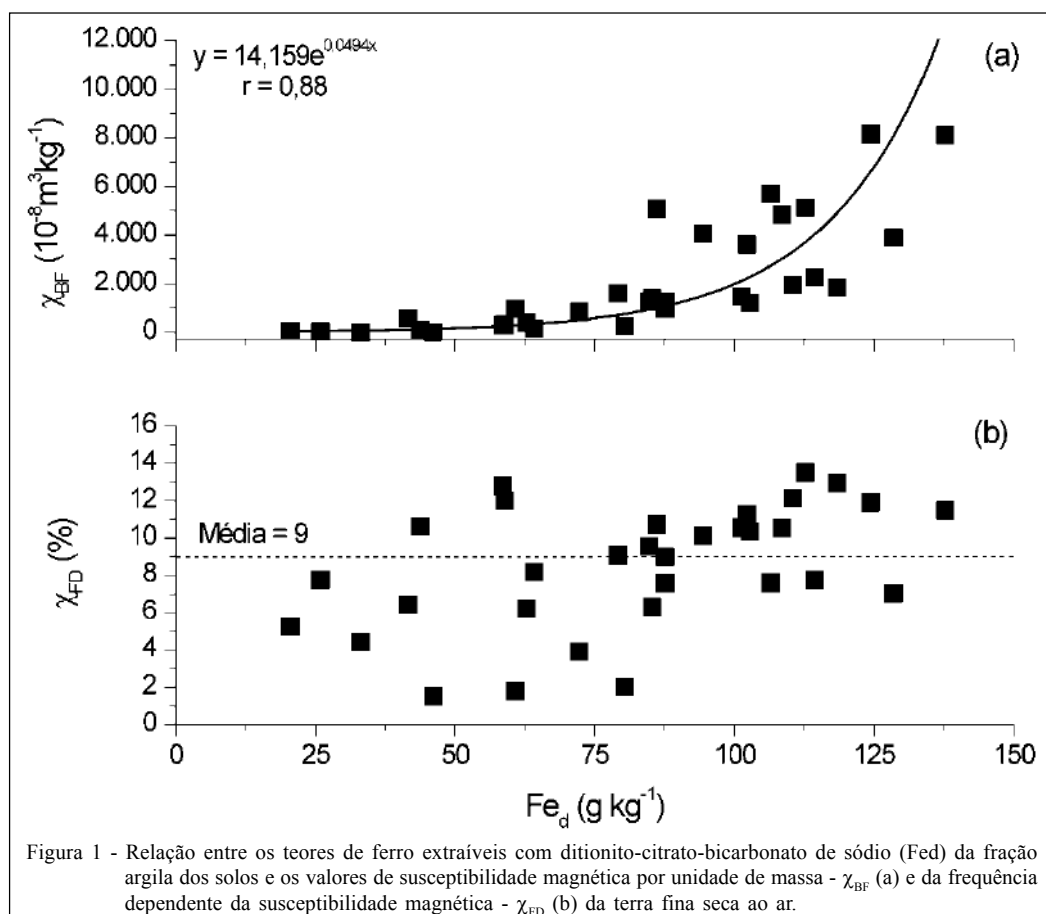
Os valores de χ_{BF} da TFSA variaram de 17 a $8.077 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$ e correlacionaram-se positivamente ($r^2=0,78$, $P<0,001$) com os teores de Fe_d . Esses resultados indicam que os minerais ferrimagnéticos Mh e eventualmente Mt estão presentes em solos formados a partir dos mais diferentes materiais de origem (Figura 1a).

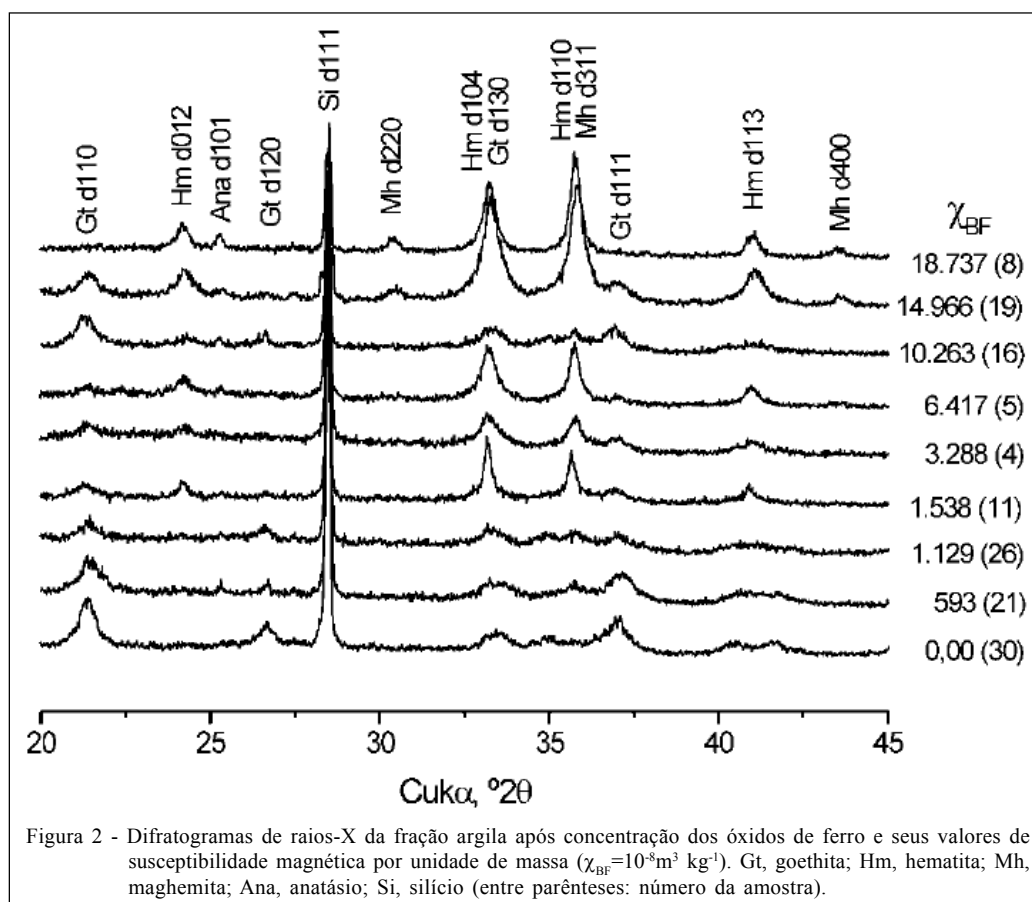
O valor médio de χ_{FD} na TFSA foi de 9% (Figura 1b) e não apresentou nenhuma relação de dependência com os teores de Fe_d . De acordo com DEARING (1994), valores próximos 10% indicam a predominância de partículas menores de $0,03 \mu\text{m}$, com comportamento superparamagético, como aquelas presentes na fração argila (Mh), em detrimento das partículas grosseiras de domínios simples e múltiplo (Mt), comuns nas frações areia e silte dos solos (COSTA et al., 1999).

Os difratogramas de raios-X (Figura 2) da fração argila concentrada de óxidos de ferro mostram os reflexos decorrentes da presença de Gt, Hm, Mh, anatásio e silício, esse último adicionado como padrão interno na análise, e revelam também o elevado nível de detecção da χ_{BF} (MAHER, 1986). Na amostra 8, do

município de Bom Princípio, pode-se observar a inversão das intensidades relativas dos reflexos d104 e d110 da Hm quando o reflexo d220 da Mh é intenso. Isso não ocorre na amostra 11 (município de Guaporé), com baixo conteúdo de Mh, cuja presença não foi detectada por DRX, mas que apresenta valor de χ_{BF} igual a $1.538 \times 10^{-8} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$.

Nos solos estudados, verificou-se a presença de Mh estimada por DRX em 17 amostras, com teores variando de 14 a 297g kg^{-1} . A razão da baixa eficiência da DRX na quantificação da Mh deve-se: i) à baixa concentração de Mh em solos formados a partir de materiais de origem com baixo teor de ferro e/ou submetidos a condições de redução; ii) ao fato de que o reflexo d220 da Mh possui apenas 35% da intensidade máxima, referente ao reflexo d311 desse mineral; e iii) ao fato de que o reflexo d311 ocorre em posição similar ao reflexo d104 da Hm, mineral comumente associado a Mh (CURI & FRANZMEIER, 1987; COSTA et al., 1999; BARRÓN & TORRENT, 2002). COSTA et al. (1999) relatam que para solos altamente intemperizados e com boas condições de drenagem, formados a partir de rochas vulcânicas básicas, a Mh pode constituir até 40% dos óxidos de ferro presentes na fração argila.



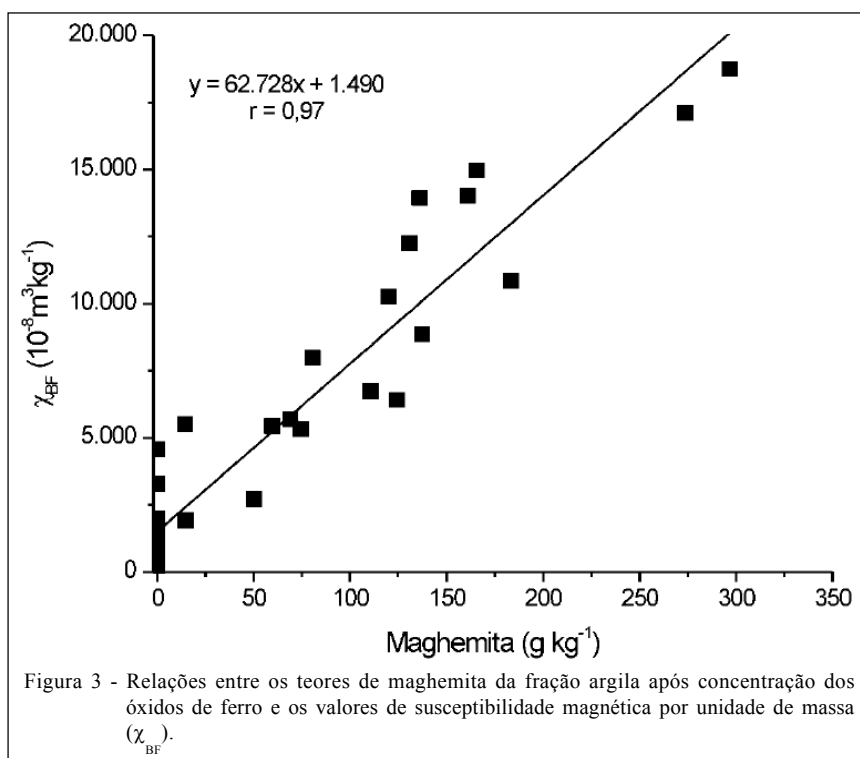


Nas amostras da fração argila concentrada em óxidos de ferro, os valores de χ_{BF} variaram de 0 a $18.737 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$; no entanto, o reflexo referente à presença de Mh (d220) só pôde ser observado quando os valores de χ_{BF} eram superiores a $1.500 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$, isto é, quando a Mh estava presente em concentrações maiores que 3%.

Por meio de regressão, estimou-se um valor médio de χ_{BF} para a Mh desse conjunto de amostras (Figura 3). O valor médio estimado de χ_{BF} foi de $62.728 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$, próximo ao valor de $63.663 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$ utilizado por RESENDE et al. (1988) na quantificação dos minerais ferrimagnéticos do solo. Todavia, os valores encontrados são consideravelmente menores de $91.000 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$ estimado por COSTA et al. (1999), provavelmente porque os autores trabalharam somente com solos de origem vulcânica e com boas condições de drenagem, que tendem a apresentar maior concentração de minerais magnéticos. Valores reais desse atributo dos minerais ferrimagnéticos de solos e sedimentos são necessários nos estudos em diversos campos e estão para ser obtidos.

O coeficiente linear do modelo de regressão (1.490) apresenta um valor muito alto, considerando-se que por DRX não foi identificada ou quantificada a presença de maghemita. Isso corrobora a afirmativa de que a DRX, utilizando equipamentos convencionais, apresenta menor capacidade de detecção desses minerais em amostras de solo, em comparação às medidas de χ_{BF} . Possivelmente porque esses minerais apresentam imperfeições na estrutura cristalina em razão do tamanho reduzido (KÄMPF & CURI, 2000) e do alto grau de substituição isomórfica do Fe por Al (CORNELL & SCHWERTMANN, 1996) ou por outros cátions (FERREIRA et al., 1994; CORNELL & SCHWERTMANN, 1996; BATISTA et al., 2008; SCHAEFER et al., 2008), características que interferem nos espectros de DRX.

Os valores estimados de χ_{BF} para a maghemita encontram-se dentro da faixa de 44.000 a $111.600 \times 10^{-8} m^3 kg^{-1}$ reportados por DEARING (1994), considerando as possíveis variações como tamanho, forma e níveis de substituição isomórfica nos minerais ferrimagnéticos.



Os valores de χ_{BF} da TFSA e da fração argila são bem próximos, indicando o predomínio de minerais superparamagnéticos pedogênicos nos solos. Essa observação pode ser confirmada pela elevada e significativa correlação ($r^2=0,98$; $P<0,001$) entre os valores χ_{BF} da TFSA e da fração argila, mostrando que 98% dos valores de χ_{BF} da TFSA são explicados pelos valores de χ_{BF} da fração argila, representado pelo modelo linear χ_{BF} (TFSA)=0,9808 (χ_{BF} fração argila) – 85,507.

CONCLUSÕES

Os valores de χ_{BF} são dependentes do teor de ferro livre dos solos analisados. Solos com teores de Fed acima de 100g kg^{-1} apresentam aumento significativo de χ_{BF} . A mineralogia dos óxidos de ferro dos solos estudados apresentou teores crescentes de $Mh < Gt < Hm$. A Mh foi detectada por DRX em 17 (53%) das amostras, enquanto que por χ_{BF} foi detectada em 31 (97%) das 32 amostras analisadas, mostrando que a χ_{BF} é uma técnica mais sensível para detecção e quantificação da presença de minerais ferrimagnéticos em solos.

Os minerais ferrimagnéticos foram encontrados na maioria das amostras analisadas em concentrações variando de $0,28$ a 130g kg^{-1} na TFSA,

$0,10$ a 124g kg^{-1} na fração argila e de $0,1$ a 297g kg^{-1} na fração argila concentrada em óxidos de ferro, sendo a fração argila, responsável por 98% dos valores de χ_{BF} da TFSA.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à Mineropar (Minerais do Paraná S.A.) pela coleta das amostras de solo.

REFERÊNCIAS

- BARRÓN, V.; TORRENT, J. Evidence for a simple pathway to maghemite in earth and mars soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.66, p.2801-2806, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V66-45V6NP2-5/2/f5da24fa86cb99b5688cf1e4b0fb4b63>>. Acesso em: 10 out. 2008. doi: 10.1016/S0016-7037(02)00876-1.
- BATISTA, M.A. et al. Crystallochemical characterization of synthetic Zn-substituted maghemite ($\gamma\text{-Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_3$). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, p.561-568, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832008000200011&lng=en&nm=iso>. Acesso em: 14 dez. 2007. doi: 10.1590/S0100-06832008000200011.
- CORNELL, R.M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides**. Weinheim: VCH, 1996. 573p.
- COSTA, A.C.S. da. et al. Quantification and characterization of maghemite in soils derived from volcanic rocks in southern Brazil. **Clays and Clays Minerals**, v.4, p.466-473, 1999.

- CURI, N.; FRANZMEIER, D.P. Effect of parent rocks on chemical and mineralogical properties of some oxisols in Brazil. **Soil Science Society of America Journal**, v.51, p.153-158, 1987.
- DEARING, J.A. **Environmental magnetic susceptibility. Using the Bartington MS2 system**. England: British Library, 1994. 104p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análises de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- FERREIRA, S.A.D. et al. Relações entre magnetização, elementos traços e litologia de duas seqüências de solos do estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.18, p.167-174, 1994.
- FONTES, M.P.F.; WEED, S.B. Iron oxides in selected brazilian Oxisols: I. mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, v.55, p.1143-1149, 1991.
- INDA JUNIOR, A.V.; KÄMPF, N. Variabilidade de goethita e hematita via dissolução redutiva em solos de região tropical e subtropical. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.29, p.851-866, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832005000600003&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 05 jun. 2007. doi: 10.1590/S0100-06832005000600003.
- KÄMPF, N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos. In: NOVAIS, R.F. et al. **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. Cap.4, p.107-138.
- KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The NaOH concentration method for iron oxides in soils. **Clays and Clays Minerals**, v.30, p. 401-408, 1982.
- KER, J.C. Latossolos do Brasil: uma revisão. **Geonomos**, v.5, p.17-40, 1997.
- MAHER, B. Characterization of soils by mineral magnetic measurements. **Physics of the Earth and Planetary Interiors**, v.42, p.76-91, 1986.
- MEHRA, O.P.; JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays and Clays Minerals**, v.7, p.317-327, 1960.
- MINEROPAR. Minerais do Paraná S.A. **Atlas geológico do Estado do Paraná**. 2001. Escala 1:1.000.000.
- MULLINS, B.A. Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science. **Journal of Soil Science**, v.28, p.223-246, 1977.
- RESENDE, M. et al. Magnetic properties of Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., 1998, Rio de Janeiro, RJ. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1988. p.78-108.
- SAS. Statistical analysis system institute. **SAS/STAT Procedure guide for personal computers**. 5.ed. Cary, NC, 1999. 334p.
- SCHAEFER, C.E.G.R. et al. Minerals in the clay fraction of brazilian latosols (oxisols): a review. **Clay Minerals**, v.43, p.137-154, 2008. Disponível em: <<http://claymin.geoscienceworld.org/cgi/content/abstract/43/1/137>>. Acesso em: 10 de julho de 2008. doi: 10.1180/claymin.2008.043.1.11.
- SCHWERTMANN, U.; CORNELL, R.M. **Iron oxides in laboratory**. New York: Cambridge, VCH, 1991. 137p.
- SCHWERTMANN, U.; HERBILLON, A.J. Some aspects of fertility associated with the mineralogy of highly weathered tropical soils. In: LAL, R.; SANCHEZ, P. **Myths and science of soils of the tropics**. Madison, Soil Science Society America, 1992. p.47-59. (Special Publ. n.29).
- SCHWERTMANN, U.; LATHAN, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. **Geoderma**, v.39, p.105-123, 1986.