

ÓXIDOS DE FERRO MAGNÉTICOS DE UM TUFITO DA REGIÃO DO ALTO PARANAÍBA, MG

Fernando Dias da Silva[#], Paulo Rogério da Costa Couceiro^{##} e José Domingos Fabris^{*}

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702, 31270-901 Belo Horizonte - MG

Antonio Taranto Goulart

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Centro Universitário de Patos de Minas, CP 485, 38702-054 Patos de Minas - MG

João Carlos Ker

Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa - MG

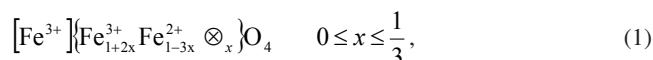
Recebido em 1/10/03; aceito em 13/7/04; publicado na web em 12/11/04

MAGNETIC IRON OXIDES FROM A TUFFITE FROM ALTO PARANAÍBA, STATE OF MINAS GERAIS, BRAZIL. The Mössbauer analysis along with the structural Rietveld refinement based on powder X-ray data for the magnetic fraction (saturation magnetization, $\sigma = 19 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) separated from a tuffite material from Alto Paranaíba, state of Minas Gerais, Brazil, reveal that a (Ti, Mg)-rich maghemite (deduced $\sigma = 17 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) and, for the first time observed in this lithodomain, magnesioferrite (characteristic $\sigma = 21 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) respond for the magnetization of the rock material. Consistent models for the ionic distribution in these iron-rich spinel structures are proposed.

Keywords: magnesioferrite; Rietveld; Mössbauer.

INTRODUÇÃO

Tufito é uma rocha magmática resultante da consolidação de cinzas vulcânicas. É geralmente rica em óxidos de ferro magnéticos isoestruturais ao espinélio (MgAl_2O_4) de composição química variável, correspondentes a membros da série substitucional ideal,



([] = sítio de coordenação tetraédrica, { } = sítio de coordenação octaédrica e \otimes = vacância catiônica), entre magnetita ($x = 0$) e maghemita ($x = 1/3$). As vacâncias ocupam, como aqui representadas, preferencialmente, sítios octaédricos¹. Parte dos íons ferro pode ser isomorficamente substituída por outros cátions, como Ti^{4+} e Mg^{2+} .

Em Minas Gerais, os solos desenvolvidos de materiais predominantemente tufíticos da região do Alto Paranaíba² estão distribuídos numa área estimada em 5000 km². São solos magnéticos³, na medida em que a magnetização de saturação é $\sigma \geq 1 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. As propriedades magnéticas têm origem nos espinélios de ferro excepcionalmente ricos em magnésio e titânio^{4,6}, com teores de MgO tipicamente pouco menores, mas da ordem dos de TiO_2 , entre 8 e 10 massa%. Grãos magnéticos desse tufito e do solo derivado tendem a preservar proporções variáveis de magnetita^{2,7-9}.

O objetivo do presente trabalho foi caracterizar os óxidos de ferro da fração magnética de uma amostra de tufito consolidado, coletado de um pedossistema na localidade de Pindaíbas, município de Patos de Minas, estado de Minas Gerais.

PARTE EXPERIMENTAL

Fragmentos de tufito consolidado, de 20 a 40 cm de dimensão média, foram coletados da base (a aproximadamente 1,5 m de profundidade) de um perfil de um solo classificado¹⁰ como Brunizém (Chernossolo) (coordenadas geográficas do sítio de amostragem, 18° 39' 32,9" S 46° 16' 53,6" O), na localidade de Pindaíbas, município de Patos de Minas, MG. A fração magnética foi obtida de uma amostra triturada da rocha, por separação com um ímã de mão, e constitui a amostra objeto do presente estudo. Foram realizadas análises química e difratométrica de raios X (método do pó; refinamento Rietveld com o programa FullProf¹¹), medida de magnetização de saturação e medidas Mössbauer a 298 e 110 K.

A análise química foi feita em triplicata. Para a abertura da amostra por fusão, aproximadamente 0,1 g de amostra (precisão analítica) foi fundido a 1000 °C por 1 h, em cadinho de platina, usando-se misturas fundentes equimolares de Na_2CO_3 e K_2CO_3 (aproximadamente 6 vezes a massa da amostra). O resíduo da fusão foi dissolvido em HCl diluído e a solução resultante foi volumetricamente completada para 250,0 mL. O Fe total foi analisado por dicromatometria, utilizando-se como titulante solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a 0,020 mol L⁻¹, após tratamento da solução problema com $\text{NH}_3(\text{aq})$, para se eliminar a interferência da platina¹². A determinação de SiO_2 foi feita por fluorização em cadinho de platina sobre banho de areia e posterior calcinação em mufla elétrica, a 1000 °C¹³. Para a abertura ácida, foram adicionados 15 mL de HF, 10 mL de HCl e 5 mL de HNO_3 concentrados a cerca de 0,1 g (precisão analítica) da amostra, em béquer de teflon. Aqueceu-se a mistura em banho de areia, levando-a à secura completa. Em seguida, adicionou-se 5 mL de HF e 10 mL de HCl concentrados e levou-se novamente à secura. O resíduo foi dissolvido com 20 mL de HCl concentrado e a solução resultante foi volumetricamente diluída para 250,0 mL. As soluções resultantes de ambos os ataques foram analisadas para Al, Ti, Ca, Mg, Mn e Ni em espectrômetro de absorção atômica marca Hitachi Z-8200, equipado com um corretor de fundo por efeito Zeeman polarizado, e Na e K em fotômetro de chama modelo CELM FC-180. A

* e-mail: jdfabris@ufmg.br

[#]Endereço Permanente: Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Centro Universitário de Patos de Minas, CP 485, 38702-054 Patos de Minas - MG

^{##}Endereço Permanente: Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, 69077-000 Manaus - AM

análise de perda por combustão (PPC) foi realizada com aproximadamente 3 g da amostra, levados à calcinação a 1000 °C, por 1 h. O resíduo foi então resfriado em dessecador, por 15 min e novamente pesado. As composições químicas da rocha e da fração magnética correspondente são apresentadas na Tabela 1.

Os dados de difratometria de raios X foram coletados com um equipamento Siemens D 5000, dotado de tubo de radiação de cobre e monocromador de grafite, a uma taxa correspondente à varredura por incrementos de $0,02^\circ 2\theta$ e 10 s de coleta de dados, por passo, entre 20° e $80^\circ 2\theta$. A escala em 2θ , na abscissa do difratograma, foi corrigida com base nos ângulos dos reflexos principais do padrão externo de Si. Além da caracterização qualitativa, o difratograma foi numericamente ajustado com base em refinamento estrutural pelo algoritmo Rietveld, utilizando-se o programa FullProf, com a função pseudo-Voigt¹⁴, adotando-se o modelo estrutural cúbico do grupo espacial $Fd3m$, para os óxidos de ferro com estrutura do espinélio. Foram refinados os seguintes parâmetros: dimensão de célula unitária, térmico isotrópico, escala, linha de base (função polinomial de quarto grau), largura linha a meia altura, $FWHM^2 = Utg^2\theta + Vtg\theta + W$ (fórmula de Caglioti¹⁵), forma e assimetria dos picos, origem zero para escala de varredura 2θ e coordenada espacial do ânion, na estrutura cristalina. Detalhes sobre o método Rietveld são encontrados na ref. 16. A medida de magnetização de saturação (σ) foi realizada com um magnetômetro portátil, a campo magnético fixo de 0,3 tesla¹⁷.

As imagens por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram tomadas em equipamento JEOL modelo JSM-840A, trabalhando a 20 kV e 60 pA. Os espectros Mössbauer foram coletados a 298 e a 110 K (criostato de banho, em nitrogênio líquido), em montagem convencional de transmissão, com uma fonte de ⁵⁷Co/Rh, de aproximadamente 10 mCi. A massa da amostra para a medida foi estimada para conter aproximadamente 10 mg Fe/cm². Os deslocamentos isoméricos foram corrigidos em relação ao α Fe, padrão também usado para a calibração da escala de velocidade Doppler.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição química da rocha (Tabela 1) revelou material com alto teor de ferro, da ordem de 14 massa% Fe₂O₃, e de silício, 36 massa% SiO₂ (que sugere a ocorrência de quartzo). A separação magnética resultou na amostra contendo 74,4 massa% Fe₂O₃, 14,4 massa% MgO e 4,5 massa% TiO₂, mas virtualmente isenta de quartzo. A magnetização de saturação da fração magnética foi $\sigma = 19 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$. As micrografias eletrônicas (uma dessas, apresentada na Figura 1) mostram aglomerados de grãos irregulares, em média, com aproximadamente 3 μm , na maior dimensão.

O espectro Mössbauer a 298 K (Figura 2) é composto de quatro subespectros: três sextetos devidos a acoplamento hiperfino em estruturas magneticamente ordenadas e um duplete, bem menos intenso, (super)paramagnético. Os parâmetros correspondentes das fases magnéticas (Tabela 2) são atribuíveis a Fe³⁺ alto spin (deslocamento isomérico em relação ao α Fe, $\delta = 0,25 - 0,36 \text{ mm s}^{-1}$); um devido à magnetita (p. ex., refs. 18 e 19), campo hiperfino, $B_{hf} \approx 49 \text{ tesla}$, e

dois da magnetioferrita, $B_{hf} \approx 45$ e $B_{hf} \approx 47 \text{ tesla}$. Não há evidência espectral de Fe²⁺ ou de ferro de valência mista, o que exclui a hipótese de ocorrência de magnetita no material magnético. A medida a 110 K (Figura 2 e Tabela 2) permite acessar mais detalhes das estru-

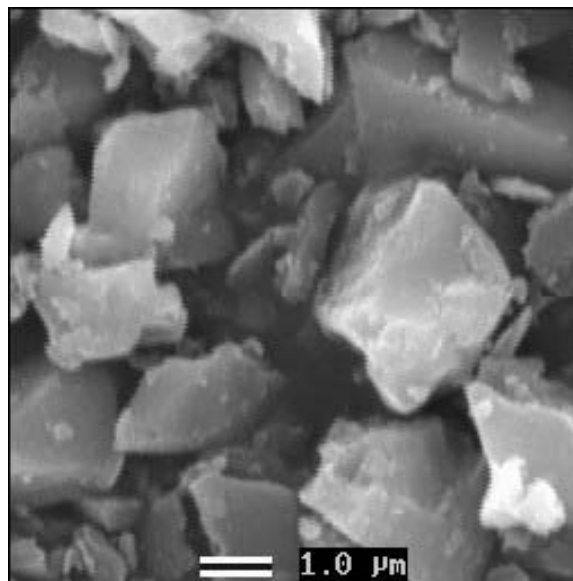


Figura 1. Imagem por microscópio eletrônico de varredura de grãos da fração magnética separada da amostra da rocha

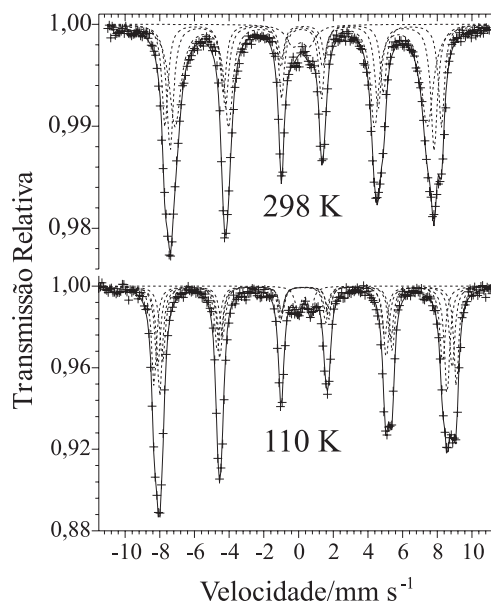


Figura 2. Espectros Mössbauer da fração magnética do tufito, a 298 e a 110 K. Os parâmetros hiperfinos correspondentes são apresentados na Tabela 2

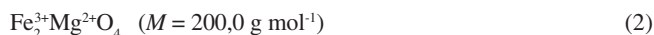
Tabela 1. Composição química total da rocha e da fração magnética correspondente a amostra de tufito

Amostra	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CrO ₂	NiO	MgO	MnO ₂	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂	PPC	Total
	massa%												
Rocha	14,0(2)	9,5(3)	9,5(3)	0,2(2)	0,05(2)	12,60(6)	0,3(2)	2,65(2)	<0,01	<0,01	36,0(2)	16,5(2)	101,3(6)
Fração Magnética	74,5(2)	4,5(3)	1,2(2)	0,17(1)	0,20(3)	14,35(2)	2,45(2)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1,40(2)	98,8(4)

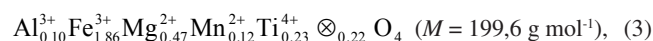
Os números entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimadas pelo desvio padrão de resultados de procedimentos analíticos, desde a abertura, em triplicata, e expressas sobre o último algarismo significativo da quantidade física correspondente.

turas hiperfinas dos dois óxidos magnéticos. Os dois subspectros de maiores campos hiperfinos ($B_{hf} = 52,74(7)$ e $54,10(5)$ tesla) são característicos de ferro nos sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente, da magnesioferrita^{20,21}; apenas o valor de deslocamento isomérico correspondente ao sítio tetraédrico ($\delta = 0,472(6)$ mm s⁻¹) é bem mais elevado do que o citado por O'Neil *et al.*²², para uma série de magnesioferritas sintéticas ($\delta = 0,31$ a $0,37$ mm s⁻¹, entre 12 e 198 K). Os dois outros sextetos são atribuíveis a Fe³⁺ nos sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente, da maghemita (p. ex., ref. 19).

Na hipótese de se considerar a ocorrência de magnesioferrita virtualmente estequiométrica nesse tufito, é necessário primeiramente alocar²³ ferro e magnésio na proporção molar equivalente à estequiometria Fe₂MgO₄. Se a composição química remanescente for alocada à maghemita, a fração magnética corresponde aos óxidos



e



em proporção equimolar.

O difratograma de raios X (Figura 3) mostra unicamente reflexos de magnesioferrita e de maghemita. A deconvolução em

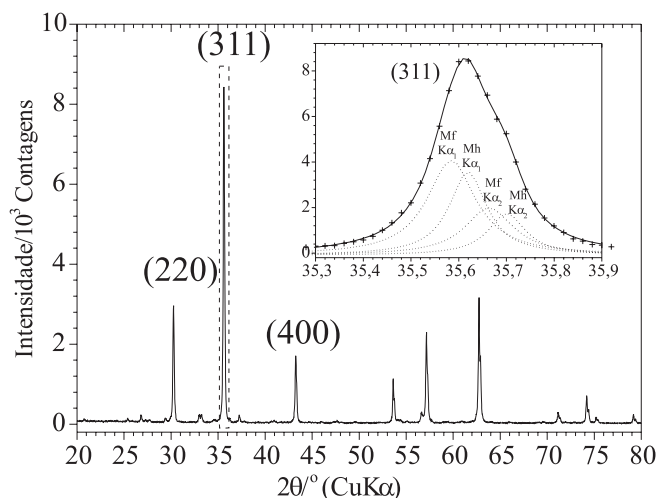


Figura 3. Difratograma de raios X da fração magnética do tufito. Mf = magnesioferrita; Mh = maghemita

lorentzianas do pico de maior intensidade, relativa ao plano (311) da estrutura cúbica de ambos os óxidos (em destaque na Figura 2), permite identificar as posições correspondentes das reflexões devidas às transições $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ da radiação do Cu: as de menor ângulo são devidas à magnesioferrita (dimensão característica da célula unitária cúbica de um espécime mineral padrão, $a = 0,83793(3)$ nm, de acordo com a ficha JCPDS²⁴ número 36-0398); as de maior ângulo são devidas à maghemita (para o óxido puro, $a = 0,83747(1)$ nm; ficha JCPDS número 39-1346).

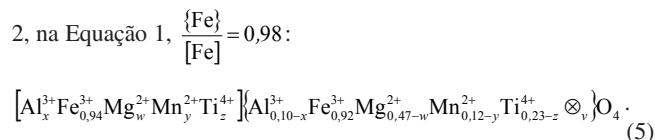
A partir do espectro Mössbauer a 110 K (Figura 2 e Tabela 2), a relação de áreas espectrais relativas aos sítios de coordenação tetraédrica $\{T\}/\{AR\}$ e octaédrica $\{M\}/\{AR\}$ para a magnesioferrita, $\frac{\{Fe\}}{[Fe]} \approx 1$. No entanto, a fração livre de recuo do sítio octaédrico ($f_{\{M\}}$) é 6% menor que a do sítio tetraédrico ($f_{\{T\}}$), à temperatura do ambiente²², para óxidos de ferro com estrutura do espinélio. A proporção molar de ferro nos dois sítios de coordenação é dada pela Equação 1:

$$\frac{\{Fe\}}{[Fe]} = \frac{f_{\{M\}}}{f_{\{T\}}} \cdot \frac{\{AR\}}{[AR]} \quad (1)$$

Assim, os dados correspondentes da Tabela 2 inseridos na Equação 1 levam à razão $\frac{\{Fe\}}{[Fe]} = 1,1$, para a magnesioferrita. A partir desta relação, a fórmula (2) tem a seguinte distribuição iônica:



Os demais cátions da Tabela 1, incluindo a parte residual de Fe³⁺ e de Mg²⁺, após alocação à magnesioferrita, correspondem à seguinte composição geral da maghemita (fórmula (3)); considerados os valores das áreas espectrais Mössbauer correspondentes, cf. Tabela 2, na Equação 1, $\frac{\{Fe\}}{[Fe]} = 0,98$:



O refinamento estrutural Rietveld leva ao difratograma de raios X numericamente ajustado da Figura 4. Foram incluídos no cálculo parâmetros para um total de 30 reflexões de Bragg (15 para a magnesioferrita, e 15 para a maghemita) e adotados dados dos modelos estruturais da magnesioferrita e da maghemita (1) reportados na literatura²¹ (os parâmetros finais do ajuste são apresentados nas Tabelas 3 e 4). O refinamento estrutural permite finalmente estabele-

Tabela 2. Parâmetros Mössbauer referentes às medidas a 298 e a 110 K com a fração magnética do tufito

Mineral	Sítio do ⁵⁷ Fe	298 K				110 K			
		$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/tesla	AR/%	$\delta/\text{mm s}^{-1}$	$\epsilon, \Delta/\text{mm s}^{-1}$	B_{hf}/tesla	AR/%
Fe ³⁺ paramagnético		0,34(2)	0,80(3)		3,4(2)	0,43(2)	0,75(3)		3,7(2)
Magnesioferrita	Tetraédrico	0,254(3)	-0,02(1)	45,02(8)	42(2)	0,472(6)	-0,02(1)	52,74(7)	23(3)
	Octaédrico	0,280(2)	0,03(1)	47,15(4)	31(2)	0,465(3)	0,02(1)	54,10(5)	24(4)
Maghemita	Tetraédrico	0,362(3)	≈0	49,40(3)	24(2)	0,362(4)	-0,06(1)	50,11(6)	27(4)
	Octaédrico					0,367(4)	0,02(1)	51,45(4)	22(3)

δ = deslocamento isomérico relativo ao αFe ; ϵ = deslocamento quadrupolar; Δ = desdobramento quadrupolar; B_{hf} = campo hiperfino e AR = área subspectral relativa. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não-linear dos erros quadráticos, para ajuste dos espectros, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

Tabela 3. Dados obtidos do refinamento Rietveld

Mineral	Proporção da fase cristalográfica/%	Fator		a/nm	V_m/cm^3
		R_B	R_f		
Magnesioferrita	52(4)	3,86	3,86	0,83793(3)	588,3(3)
Maghemita	48(4)	6,84	6,25	0,83747(1)	587,9(4)

R_B = fator de Bragg; R_f = fator estrutural; a = parâmetro da rede cúbica e V_m = volume da célula unitária. Os valores entre parênteses são incertezas do valor numérico, estimadas pelo desvio padrão calculado pelo algoritmo de minimização não-linear dos erros quadráticos, expressas sobre o último algarismo significativo do valor numérico da quantidade física correspondente.

Tabela 4. Coordenadas estruturais (x, y, z), parâmetro térmico isotrópico (B) e ocupação relativa (OR), obtidos para os modelos estruturais da magnesioferrita e da maghemita

Átomo	x	y	z	B	OR
Magnesioferrita					
[Mg]	0,1250	0,1250	0,1250	0,02746	0,895
[Fe]	0,1250	0,1250	0,1250	0,02746	0,105
{Mg}	0,5000	0,5000	0,5000	0,00437	0,437
{Fe}	0,5000	0,5000	0,5000	0,00437	0,563
O	0,2536	0,2536	0,2536	0,00837	1,000
Maghemita					
[Al]	0,1250	0,1250	0,1250	0,01986	0,075
[Fe]	0,1250	0,1250	0,1250	0,01986	0,804
[Mg]	0,1250	0,1250	0,1250	0,01986	0,084
[Mn]	0,1250	0,1250	0,1250	0,01986	0,013
[Ti]	0,1250	0,1250	0,1250	0,01986	0,020
{Al}	0,5000	0,5000	0,5000	0,01986	0,019
{Fe}	0,5000	0,5000	0,5000	0,01986	0,589
{Mg}	0,5000	0,5000	0,5000	0,01986	0,210
{Mn}	0,5000	0,5000	0,5000	0,01986	0,065
{Ti}	0,5000	0,5000	0,5000	0,01986	0,117
O	0,2564	0,2564	0,2564	0,00118	1,000

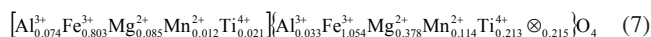
[Fe] = Fe^{3+} em coordenação tetraédrica; {Fe} = Fe^{3+} em coordenação tetraédrica; [Mg] = Mg^{2+} em coordenação tetraédrica; {Mg} = Mg^{2+} em coordenação tetraédrica e; O = oxigênio. Representação cristalográfica-estrutural, na Figura 5.

cer a distribuição iônica e a proporção das duas fases. A fórmula assim estimada para a magnesioferrita é



Este resultado é similar ao obtido a partir exclusivamente de dados da análise química e da espectroscopia Mössbauer (fórmula (4)), exceto pelo fato de aparecer um pequeno desequilíbrio de cargas por ligeiro excesso de Fe^{3+} , em relação à proporção ideal $\frac{Fe^{3+}}{Mg^{2+}} = 2$ esperada para a estrutura estequiométrica, com conseqüente alocação de vacâncias exclusivamente nos sítios octaédricos.

Para a maghemita,



Também neste caso, a distribuição de Mg^{2+} e, de certa forma, a de Fe^{3+} , nos sítios tetraédrico e octaédrico, são comparáveis à da maghemita da fórmula (5), deduzida apenas da composição química e da ocupação dos sítios por Fe^{3+} , dada pela relação de áreas Mössbauer correspondentes.

A análise quantitativa estimada da fração molar percentual

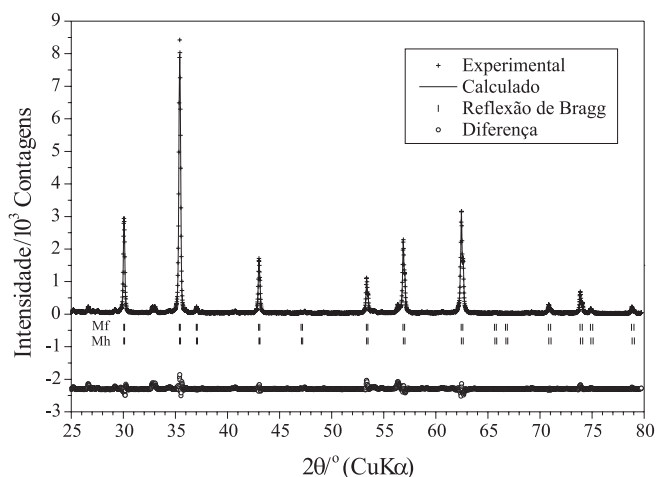


Figura 4. Difratomia de raios X (método do pó) da amostra de tufto, obtida por refinamento estrutural Rietveld, a partir do difratograma da Figura 2

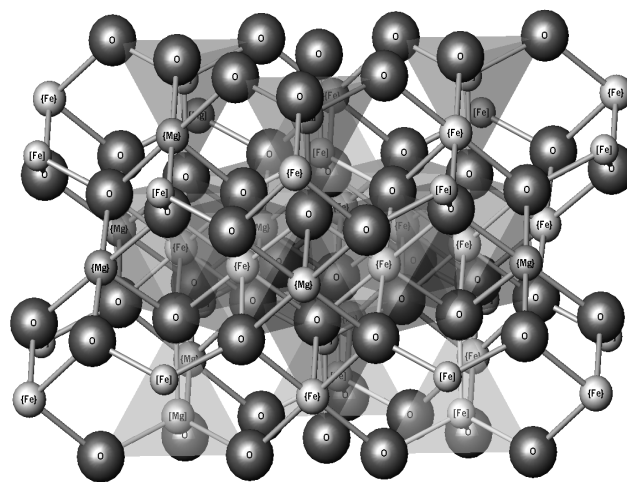


Figura 5. Representação estrutural da magnesioferrita, a partir dos parâmetros de rede obtidos do ajuste Rietveld. [Fe] = Fe^{3+} em coordenação tetraédrica; {Fe} = Fe^{3+} em coordenação tetraédrica; [Mg] = Mg^{2+} em coordenação tetraédrica; {Mg} = Mg^{2+} em coordenação tetraédrica e; O = oxigênio

magnesioferrita:magemita no material, a partir do refinamento Rietveld, é 52(4):48(4), que é próxima à relação obtida pela análise por composição química da amostra, pela proporção relativa equimolar das fases correspondentes às fórmulas (2) e (3). Da magnetização de saturação da amostra, $\sigma = 19 J T^{-1} kg^{-1}$, e do valor reportado para a magnesioferrita pura²⁵, $\sigma = 21 J T^{-1} kg^{-1}$, é possível estimar $\sigma = 17 J T^{-1} kg^{-1}$, para essa maghemita.

CONCLUSÕES

A análise da fração magnética (magnetização de saturação medida, $\sigma = 19 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) separada de um tufito do Alto Paranaíba, em MG, revela que uma maghemita (magnetização de saturação estimada, $\sigma = 17 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$) rica em magnésio e, pela primeira vez observada nesse litodomínio de tufito, magnésioferrita ($\text{Fe}^{3+}\text{Mg}^{2+}\text{O}_4$; magnetização de saturação característica, reportada para o óxido puro, $\sigma = 21 \text{ J T}^{-1} \text{ kg}^{-1}$), em proporção aproximadamente equimolar, respondem pela magnetização do material da rocha. A análise Mössbauer e o refinamento estrutural Rietveld permitiram estabelecer um modelo consistente de distribuição iônica e os parâmetros estruturais cristalográficos para essa maghemita $[\text{Al}_{0,076}^{3+}\text{Fe}_{0,804}^{3+}\text{Mg}_{0,084}^{2+}\text{Mn}_{0,013}^{2+}\text{Ti}_{0,020}^{4+}][\text{Al}_{0,034}^{3+}\text{Fe}_{1,056}^{3+}\text{Mg}_{0,376}^{2+}\text{Mn}_{0,117}^{2+}\text{Ti}_{0,210}^{4+}\otimes_{0,210}]\text{O}_4$ em que [] = sítio de coordenação tetraédrica, { } = sítio de coordenação octaédrica e \otimes = vacância catiônica) e essa magnésioferrita $([\text{Mg}_{0,096}^{2+}\text{Fe}_{0,909}^{3+}][\text{Mg}_{0,864}^{2+}\text{Fe}_{1,111}^{3+}\otimes_{0,010}]\text{O}_4)$.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, à CAPES e ao UNIPAM, pelo apoio financeiro. À Dra. C. O. B. de M. Pinto (Departamento de Química, UFMG) por toda a ajuda na obtenção do difratograma de raios X; aos técnicos L. R. A. Garcia e W. T. Soares (Departamento de Física, UFMG) pela ajuda na análise por microscopia eletrônica de varredura.

REFERÊNCIAS

- Lindsley, D. H.; *Reviews in Mineralogy* **1976**, 3, L1.
- Fabris, J. D.; Mussel, W. N.; Coey, J. M. D.; Jesus Filho, M. F.; Goulart, A. T.; *Hyperfine Interact.* **1997**, 110, 33.
- Moukarika, A.; O'Brien, F.; Coey, J. M. D.; *Geophysical Res. Lett.* **1991**, 18, 2043.
- Fabris, J. D.; Coey, J. M. D.; Jesus Filho, M. F.; Santana, D. P.; Goulart, A. T.; Fontes, M. F.; Curi, N.; *Hyperfine Interact.* **1994**, 91, 751.
- Fabris, J. D.; Coey, J. M. D.; Qi, Q.; Mussel, W. N.; *Am. Mineral.* **1995**, 80, 664.
- Fabris, J. D.; Coey, J. M. D. Em *Tópicos em Ciências do Solo*; Alvarez, V. H.; Schaefer, C. E. G. R.; Barros, N. F. de; Mello, J. W. V. de; Costa, L. M. da, eds.; Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002, cap. 2.
- Fabris, J. D.; Jesus Filho, M. F.; Coey, J. M. D.; Mussel, W. N.; Goulart, A. T.; *Hyperfine Interact.* **1997**, 110, 23.
- Goulart, A. T.; Jesus Filho, M. F.; Fabris, J. D.; Coey, J. M. D.; *Phys. Chem. Miner.* **1997**, 25, 63.
- Mussel, W. N.; Fabris, J. D.; Coey, J. M. D.; Sans, L. M. A.; Lelis, M. F. F.; *R. Bras. Ci. Solo* **1999**, 23, 779.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária; *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*, Embrapa Produção de Informação, Brasília, 1999.
- <http://www-llb.cea.fr/fullwe/winplotr/winplotr.htm>, acessada em Março 2003.
- Neves, A. A.; Goulart, A. T.; Garotti, F. V.; *Quim. Nova* **1985**, 8, 152.
- Jeffery, P. G.; Hutchison, D.; *Chemical methods of rock analysis*, Pergamons: London, 1981.
- Young, R. A.; Wiles, D. B.; *J. Appl. Crystallogr.* **1982**, 15, 430.
- Caglioti, G.; Paoletti, A.; Ricci, F.P.; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1958**, 223.
- Young, R. A.; *The Rietveld Method*. Oxford: Oxford University Press, 1995.
- Coey, J. M. D.; Cugat, O.; Meccauley, J.; Fabris, J. D.; *Revista de Física Aplicada e Instrumentação* **1992**, 7, 25.
- Murad, E.; Johnston, J. H.; *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, Plenum: New York, 1987, vol. 2.
- Cornell, R. M.; Schwertmann, U.; *The iron oxides*, Weinheim, VHC, 1996.
- Hamdeh, H. H.; Xia, Z.; Foehrweiser, R.; McCormick, B. J.; Willey, R. J.; Busca, G.; *J. Appl. Phys.* **1994**, 76, 1135.
- Sawatzky, G. A.; Woude, V. F.; Morrish, A. H.; *Phys. Rev.* **1969**, 183, 747.
- O'Neill, H. St. C.; Annersten, H.; Virgo, D.; *Am. Mineral.* **1992**, 77, 725.
- <http://moss.qui.ufmg.br/~Moss>, acessada em Junho 2003.
- JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards; *Mineral Powder Diffraction Files Data Book*, Swarthmore: Pennsylvania, 1980.
- http://talc.geo.umn.edu/orgs/irm/hg2m/hg2m_index.html, acessada em Setembro 2003.