

CAROLINA BORGES PRUDENTE

ESTABILIDADE DE HEMATITAS PEDOGÊNICA E LITOGENICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do programa de Pós-graduação em Agronomia – Mestrado, área de concentração em Solos, para obtenção do título de “Mestre”.

Orientador

Prof. Dr. Gilberto Fernandes Côrrea

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

CAROLINA BORGES PRUDENTE

ESTABILIDADE DE HEMATITAS PEDOGÊNICA E LITOGENICA

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Uberlândia como parte das exigências do programa de Pós-graduação em Agronomia – Mestrado, área de concentração em Solos, para obtenção do título de “Mestre”.

APROVADA em 08 de maio de 2017

Profa. Dra. Dalcimar Regina Wangen

IF - Goiano

Prof. Dr. Hamilton Seron Pereira

UFU

Prof. Dr. Guilherme Resende Corrêa

UFU

Dra. Ivaniele Nahas Duarte

SEMMAC

Prof. Dr. Gilberto Fernandes Corrêa
ICIAG-UFU
(Orientador)

UBERLÂNDIA
MINAS GERAIS – BRASIL
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P971e Prudente, Carolina Borges, 1984
2017 Estabilidade de hematitas pedogênica e litogênica / Carolina Borges
Prudente. - 2017.
32 p. : il.

Orientador: Gilberto Fernandes Côrrea.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Agronomia.
Inclui bibliografia.

1. Agronomia - Teses. 2. Basalto - Teses. 3. Mineralogia - Teses. 4.
Espectroscopia de fluorescência - Teses. I. Côrrea, Gilberto Fernandes.
II. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em
Agronomia. III. Título.

CDU: 631

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que iluminou meu caminho durante toda essa jornada.

Ao meu esposo, Breno, que, de forma especial e carinhosa, me deu força e suporte, estando sempre ao meu lado, apoiando-me e incentivando-me nos momentos complicados.

À minha filha, Laura, que, embora não tenha conhecimento disso, foi meu alicerce e, de forma especial, fez com que eu tivesse muito discernimento para realizar este trabalho.

Aos meus pais, Mauro e Delma, por acreditarem em mim e por todas as vezes em que me ajudaram, me apoiaram e não me deixaram pensar em desistir.

À minha irmã, Cecilia, que, mesmo distante, me incentivou nessa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gilberto, que esteve presente em todas as coletas, análises e escritas, ou seja, sempre me orientou, me auxiliou, me deu todo o suporte necessário e sempre teve muita paciência para eu finalizar esta pesquisa com sucesso.

A toda a equipe de laboratórios da Universidade Federal de Uberlândia, aos meus colegas e aos meus amigos que estiveram sempre ao meu lado, incentivando-me para que eu chegasse até esta etapa da minha vida.

O meu eterno carinho a todos que estiveram ou se fizeram presente nesta vitória. Saibam que sem vocês eu não conseguia.

Muito obrigada!!!

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	I
RESUMO	II
ABSTRACT.....	III
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3 MATERIAL E MÉTODOS	13
3.1 Fase de Campo.....	13
3.2 Fase Laboratorial	16
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	18
4.1 Hematita Litogênica x Hematita Pedogênica.....	18
4.2 Análise DRX.....	21
4.3 Análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X.....	23
5 CONCLUSÕES.....	26
REFERÊNCIAS.....	27

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1. Locais em que foram amostradas rochas areníticas vermelhas de diferentes formações geológicas.....	13
FIGURA 2. Locais, no município de Uberlândia, de coleta das amostras de solos para estudo da hematita pedogênica. Correspondem a áreas do Grupo São Bento, Formação Serra Geral (basalto)	15
FIGURA 3. Médias de Fet, Fed e porcentagem de extração (Fed/Fet*100) nos materiais de solo e de rochas areníticas.....	19
FIGURA 4. Teores médios de Fed cumulativo de quatro extrações sucessivas em amostras (TFSA) de material de solo (5, 6, 7 e 8) e de rochas areníticas vermelhas (1, 2, 3 e 4).	21
FIGURA 5. Diagramas X da fração silte + argila identificando hematitas de origem pedogênica (solo) em comparação com hematita herdada (litogênica)	22
FIGURA 6. Espectro da fluorescência de raios x referente a amostra de arenito.	24
FIGURA 7. Espectro da fluorescência de raios x referente à amostra de solo.....	25
TABELA 1. Principais óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e respectivos intervalos de matizes que ocorrem em solos.....	2
TABELA 2. Ferro de quatro extrações sucessivas com DCB ₈₀ em materiais de rocha (arenito) e solos, bem como porcentagem do Fed em relação ao Fet.....	18
TABELA 3. Componentes principais dos materiais analisados por espectrometria de fluorescência de raios x.....	23

RESUMO

PRUDENTE, C. B. **Estabilidade de hematitas pedogênica e litogênica**. 2017. 38 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia/Solos) – Instituto de Ciências Agrárias, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2017.¹

Há, em ciência do solo, muita informação sobre a estabilidade de hematita e goethita pedogênicas. Entretanto, observa-se uma escassez de informação a respeito da estabilidade da hematita presente em arenitos vermelhos (litogênica). Neste estudo, buscou-se investigar esses dois tipos de hematita quanto à estabilidade ante a dissolução por um agente redutor. Utilizaram-se amostras de rochas areníticas de quatro formações e quatro amostras de Latossolo com caráter férreo derivadas de basalto de diferentes regiões do Brasil. As amostras de rochas areníticas foram moídas separando-se as frações silte + argila para análises mineralógicas. Inicialmente, foi feita a concentração dos óxidos de ferro para o preparo das lâminas, tendo em vista as análises mineralógicas por difração de raios x. Em seguida, foram realizadas quatro extrações sucessivas do ferro mediante dissolução por ação do redutor ditionito citrato bicarbonato de sódio (DCB), realizada na terra fina seca ao ar (TFSA). Paralelamente, procedeu-se à determinação do ferro total (Fet) pelo método do ataque sulfúrico e pela espectrometria de fluorescência de raios x. Os resultados indicam que a melhor definição dos picos de raios x para a hematita litogênica é uma característica que revela melhor cristalinidade e consequente maior resistência à redução (solubilização pelo DCB₈₀) do que aquelas observadas na hematita pedogênica. Nos difratogramas de raios x, observou-se muito pouca variação na posição de reflexões da hematita nos dois ambientes, indicando proximidade estrutural. Os resultados obtidos pela espectrometria de fluorescência de raios x revelaram ser essa uma técnica auxiliar importante no estudo mineralógico.

Palavras-chave: arenito, basalto, DCB₈₀, espectrometria de fluorescência de raios x, mineralogia.

¹ Gilberto Fernandes Côrrea: Universidade Federal de Uberlândia.

ABSTRACT

PRUDENTE, C. B. **Stability of de litogenic and pedogenic hematites.** 2017. 38 p. Dissertation. (Master Program in Agronomy/Phytopathology) – Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2017.²

Much information is available in soil science on the stability of pedogenic hematite and goethite, but not on the stability of lithogenic hematite present in red sandstones. This study investigates the stability of these two types of hematite in the face of dissolution by a reducing agent. The study included sandstone rocks from four formations and four samples of ferric, basalt-derived Latosol from different regions in Brazil. The sandstone samples were ground and had their silt + clay fractions separated for mineralogical analysis. Initially, iron oxides were concentrated for slide preparation by using X-ray diffraction for mineralogical analyses. Then, four successive iron extractions were carried out through dissolution by using reducing agent sodium dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) on thin air-dried earth. In addition, total iron (Fet) was measured by using sulfuric attack and X-ray fluorescence spectrometry. The results indicate that the best definition of X-ray peaks for lithogenic hematite is a characteristic that reveals better crystallinity and consequently greater resistance to reduction (solubilization by DCB₈₀) than those observed in pedogenic hematite. In the X-ray diffractograms, very little variation was observed in the position of hematite reflections in both environments, indicating structural proximity. The results obtained by X-ray fluorescence spectrometry proved to be an important auxiliary technique in the mineralogical study.

Key words: Sandstone, basalt, DCB₈₀, X-ray fluorescence spectrometry, mineralogy.

² Supervisor: Fernando Cezar Juliatti – UFU.

1 INTRODUÇÃO

O ferro (Fe) é o elemento mais abundante da Terra, compondo 35% da massa total do planeta (COEY, 1980). Uma pequena parte, de origem meteorítica, ocorre no estado livre, mas a maior parte aparece combinada com oxigênio, silício ou enxofre na litosfera. Quase todas as rochas e solos contêm ao menos traços de ferro. A maior parte do ferro da crosta terrestre está presente na forma de Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidada, na superfície, a Fe^{3+} (INDA JR., 2002).

Dentre as diferentes formas de ocorrência de ferro no solo está o grupo dos óxidos de ferro, termo inclusive para óxidos e oxi-hidróxidos, que constituem minerais formados a partir da liberação de íons ferro pelo intemperismo de minerais primários e secundários (pedogênicos) ou herdados do material de origem do solo (litogênicos). Esses minerais apresentam extensa distribuição em solos do mundo inteiro, em concentrações que variam de menos de 1 a mais de 588 g Kg^{-1} de Fe, dependendo do teor de ferro no material de origem e do grau de intemperização do solo (CURI; FRANZMEIER, 1987; KÄMPF, CURI, 2000).

No atual Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (EMBRAPA, 1999 e aproximações de 2006 e 2013), a cor dada pelos óxidos de ferro e o teor de Fe_2O_3 total (obtido mediante ataque com ácido sulfúrico) são utilizados no segundo e terceiro níveis categóricos de algumas ordens, principalmente a dos Latossolos. No sistema anterior (CAMARGO; KLAMT; KAUFFMAN, 1987), a cor associada ao teor de Fe_2O_3 total definia o segundo nível categórico da classe dos Latossolos. Atualmente, são definidas quatro faixas de teores de Fe_2O_3 total na diferenciação de classes de solos, a saber: hipoférrego ($Fe_2O_3 < 80 \text{ g kg}^{-1}$), mesoférrego ($80 \geq Fe_2O_3 < 180 \text{ g kg}^{-1}$), férrico ($180 \geq Fe_2O_3 < 360 \text{ g kg}^{-1}$) e perférrego ($Fe_2O_3 \geq 360 \text{ g kg}^{-1}$). O teor de Fe_2O_3 total é também usado na obtenção do índice Kr (relação molecular $SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$), utilizado para definir as famílias de solos cauliníticos ($Kr > 0,75$) e oxídicos ($Kr \leq 0,75$) (RESENDE; SANTANA, 1988; EMBRAPA, 2006).

Os óxidos de ferro pedogênicos desempenham importante papel no comportamento físico e químico do solo, em função principalmente de sua alta reatividade e área superficial específica, bem como em função do caráter variável de suas cargas superficiais. Dentre as propriedades mais influenciadas pelos óxidos de ferro se destacam: (i) a agregação do solo, através da associação com outros minerais e

compostos orgânicos; e (ii) a adsorção de ânions, cátions e moléculas em suas superfícies (INDA JR., 2002).

Além disso, os óxidos de ferro são considerados importantes minerais indicadores pedoambientais e de processos pedogenéticos, uma vez que tanto a formação como a estabilidade de vários tipos minerais desse grupo são influenciadas pelos fatores de formação do solo (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). A diversidade pedoambiental condiciona também variações nas características mineralógicas dos óxidos de ferro, as quais refletem pedoambientes específicos de formação (TABELA. 1, INDA JR. ADAPTADO, 2002). Dentre essas características se destacam: (i) o grau de cristalinidade (ordenamento, tamanho e morfologia dos cristais); (ii) a substituição isomórfica do ferro por outros cátions; e (iii) a cor dos cristais.

TABELA 1. Principais óxidos e oxi-hidróxidos de ferro e respectivos intervalos de matizes que ocorrem em solos.

FÓRMULA	MINERAL	MATIZ
$\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Hematita	5R – 2,5YR
$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita	2,5YR – 5YR
$\alpha - \text{FeOOH}$	Goethita	2,5Y – 7,5YR
$\gamma - \text{FeOOH}$	Lepidocrocita	5YR – 7,5YR
Fe_3O_4	Magnetita	–
$\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ferri-hidrita	5YR – 7,5YR

FONTE: INDA JR., 2002, p. 33. Adaptado.

Adicionalmente, uma vantagem fundamental na utilização dos óxidos de ferro como indicadores pedogênicos é a habilidade com que vários tipos são identificados, quantificados e caracterizados. Em razão disso, nas últimas décadas, diversos estudos têm buscado relacionar os óxidos de ferro aos diferentes fatores de formação do solo, aos processos pedogenéticos, às expressões morfológicas e ao comportamento químico e físico do solo. O conjunto dessas relações constitui o modelo atual de formação, ocorrência e distribuição dos óxidos de ferro pedogênicos, muito embora a ampla variabilidade espacial e temporal das condições pedoambientais torna muitas das particularidades desses minerais ainda pouco compreendidas (INDA JR., 2002).

Nos Latossolos, altamente intemperizados e lixiviados, de regiões tropicais e subtropicais úmidas, hematita e goethita são os óxidos de ferro dominantes (FONTES;

WEED, 1991; MUGGLER, 1998), em razão da alta estabilidade termodinâmica e da baixa solubilidade. A hematita é o mais importante minério de ferro e constitui uma forma mineral de óxido de ferro III (α -Fe₂O₃). Cristaliza no sistema trigonal, apresentando-se geralmente sob a forma terrosa. Possui um brilho metálico a baço, uma dureza de 5,5 a 6,5 (escala de Mohs), uma densidade de 5,26 e cores negra, cinzentão-áço ou, quando em pó (material terroso), vermelha.¹ Ocorre em rochas de todas as idades.

Segundo Toledo, Oliveira e Melfi (2001), as concentrações de minerais por laterização, inclusive o ferro, vêm existindo pelo menos desde o Terciário, relacionadas principalmente às superfícies geomórficas Sul-Americana (Eoceno) e Velhas (Plioceno). Como a estabilidade de cristais de hematita está relacionada principalmente a características mineralógicas como cristalinidade e substituição do Fe³⁺ por Al³⁺, (TORRENT; SCHWERTMANN; BARRON, 1987), procedimentos químicos de dissolução seletiva podem ser utilizados para fracionar populações heterogêneas desses óxidos, (JEANROY et al., 1991; SINGH; GILKES, 1992), constituindo-se numa importante ferramenta para o estudo da (poli)gênese de solos altamente intemperizados.

São relativamente comuns estudos que trazem informações sobre a estabilidade (resistência à redução) de hematita (Hm) e goethita (Gt). No entanto, existem tipificações de hematita (α -Fe₂O₃) e de goethita (α -FeOOH), o que certamente é causa de resultados contraditórios na literatura. Além disso, faltam informações sobre o comportamento das hematitas pedogênica e litogênica quanto à estabilidade em um meio redutor.

Diante desse quadro, o objetivo do trabalho é o estudo da hematita, considerando dois diferentes ambientes de formação desse óxido: hematita pedogênica (solo) e hematita litogênica (herdada de arenitos vermelhos). O estudo visa determinar qual dessas hematitas é mais resistente à dissolução por redução do Fe (III), usando como redutor o reagente ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB₈₀). Paralelamente, buscou-se identificar essas hematitas por difratometria de raios x, na expectativa de detectar variações estruturais entre elas.

Com esse propósito, foi elaborada a seguinte hipótese de trabalho: a maior resistência da hematita herdada (litogênica) foi proposta por dedução lógica, mas inspirada no fato de haver Latossolos textura média onde se esperava haver xantização

¹ WIKIPEDIA. Hematita. Disponível em: <<https://pt.m.wikipedia.org/wiki/Hematita>>. Acesso em: 10 abr. 2017.

intensa – caso de Latossolo Vermelho no Rio Grande do Sul, por exemplo. A ideia é que a hematita teria melhor condição de cristalização, apresentaria tamanho maior e estaria, pelo contato com o quartzo, parcialmente protegida dos agentes redutores.²

² Comunicação pessoal. *E-mail* enviado pelo Prof. Dr. Mauro Resende ao Prof. Dr. Gilberto Fernandes Côrrea em 14 de outubro de 2016.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os minerais óxidos de Fe são componentes importantes em solos tropicais e subtropicais e caracterizam-se como indicadores pedoambientais sensíveis (KÄMPF; CURI, 2000; BIGHAM; FITZPATRICK; SCHULZE, 2002). Em pedoambientes aeróbios, o modelo de formação dos óxidos de Fe prevê que esses minerais apresentam alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade, persistindo no solo por longo período (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Entretanto, aumentos no teor de matéria orgânica, umidade e atividade microbiana favorecem os principais mecanismos de dissolução e remobilização dos óxidos de Fe no ambiente pedogênico, os quais incluem reações de redução e de complexação (SCHWERTMANN, 1991), cuja intensidade é dependente das condições meteorológicas, principalmente da chuva e da temperatura. Essa dissolução de minerais pesados deve ter contribuído para a precipitação de óxidos e hidróxidos de ferro, assim como para o aumento da concentração de íons como Fe^{2+} e Mg^{2+} em solução.

O elemento ferro no solo pode ocorrer na forma de vários minerais pedogênicos e de minerais herdados do material de origem, sendo sua concentração dependente do teor de ferro no material de origem e do grau de intemperização do solo. Os procedimentos químicos de dissolução empregados na quantificação do ferro no solo, embora não específicos para cada tipo de mineral, são seletivos para as diferentes formas de ferro no solo (BORGGAARD, 1988).

A diversidade pedoambiental condiciona não só a formação de diferentes tipos de óxidos de ferro, mas também variações mineralógicas dentro de um mesmo tipo mineral, as quais são indicativas de condições pedogenéticas específicas (assinatura pedogênica). Cristais de óxidos de ferro sintetizados ou formados em ambientes geológicos apresentam uma expressiva cristalinidade (ordenamento, tamanho e morfologia dos cristais), ao passo que cristais formados no ambiente pedogênico, devido à presença de inibidores da cristalização, são normalmente menos cristalinos (SCHWERTMANN, 1988 apud INDA JR., 2002).

Foi ponderado por Walker (1976 apud MORAD, 1991) que a maior parte dos cimentos de hematita em arenitos seria formada pela alteração diagenética de minerais detriticos portadores de ferro (biotita, anfibólio, piroxênio, magnetita e óxidos de Fe). O ferro liberado das reações de alteração da biotita pode ocorrer como íons férrico ou ferroso, dependendo das condições de Eh e pH vigentes: o íon ferroso (Fe^{2+}) continua

em solução ou é incorporado a fases autigênicas como a pirita e a esmectita, enquanto o íon férrico (Fe^{3+}), pouco solúvel, precipita como óxido ou hidróxido de ferro (WALKER, 1976 apud MORAD, 1991).

A cor dos solos é função de diversos componentes dos solos e de suas proporções. Kämpf e Schwertmann (1983) encontraram estreita relação da cor dos solos com o teor e o tipo de óxidos de ferro presentes no solo. A hematita (Hm) e a goethita (Gt) são os óxidos de ferro mais comuns, sendo os solos com hematita mais vermelhos e aqueles com goethita, livres de hematita, amarelos. Quando o solo apresenta os dois óxidos de ferro, predomina a cor vermelha da hematita. A ausência de óxidos de ferro confere ao solo cor cinza (cor de redução). Na camada superficial, essa relação pode ser mascarada devido à presença de matéria orgânica (cor escura). Kämpf e Curi (2000) consideraram que a distribuição, ou a ausência, dos diferentes minerais de óxidos de ferro nos solos permite inferir as condições de aeração e de drenagem do solo e, consequentemente, de processos pedogênicos.

De acordo com o modelo pedogênico atual de formação dos óxidos de ferro, os íons Fe^{2+} liberados pela intemperização dos minerais que os contêm oxidam a íons Fe^{3+} , que precipitam originando óxidos de Fe^{3+} . A formação desses minerais é considerada em duas condições principais de pedoambientes: aeróbios e anaeróbios cíclicos (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989). Em pedoambientes aeróbios, os óxidos de ferro dominantes são a goethita e a hematita, cuja alta estabilidade termodinâmica e baixa solubilidade (LINDSAY, 1979; DIAKONOV et al., 1994) permitem que esses minerais persistam no solo por longos períodos de tempo desde que mantido o ambiente aeróbio (SCHWERTMANN, 1991).

A formação da hematita ocorre por uma combinação de processos de desidratação e rearranjo interno de agregados individuais de ferri-hidrita, seu precursor necessário (FISCHER; SCHWERTMAN, 1975). A transformação no estado sólido é facilitada devido à semelhança estrutural entre os cristais de ferri-hidrita e hematita (CORNELL; SCHWERTMANN, 1996). A hematita é constituinte da formação ferrífera bandada, tendo como mineral principal pré-lateríticos, e também ocorre nos sedimentos herdados das formações ferríferas bandadas, como minerais policíclicos.

A hematita é formada em condições de alta temperatura ou baixa atividade da água, condições essas em que a matéria orgânica é rapidamente decomposta e o ferro liberado pelo intemperismo não é complexado, mas precipitado como ferri-hidrita. A alta temperatura acelera a etapa de desidratação da ferri-hidrita. De acordo com Cornell

e Schwertmann (1996), a hematita é formada a partir da combinação de processos de desidratação e rearranjo interno de agregados individuais do precursor, ferri-hidrita, em que as reações ocorrem preferencialmente no estado sólido, devido à semelhança cristalográfico-estrutural entre ferri-hidrita e hematita.

De maneira inversa, em baixa temperatura e alta umidade do solo, a formação da hematita é restrita, uma vez que o acúmulo de compostos orgânicos impede a formação de ferri-hidrita. Nessas condições, mesmo sendo formada, a ferri-hidrita tem sua desidratação retardada pela baixa temperatura, via processo de dissolução-precipitação (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989; KÄMPF; CURI, 2000). Essas condições são normalmente observadas quando a drenagem é livre e as temperaturas, o regime de umidade e o pH são mais elevados, favorecendo as maiores taxas de intemperismo (liberação do ferro), mineralização da matéria orgânica e lixiviação de sílica (menor complexação do ferro).

Quando as condições do meio não forem favoráveis no que se refere à drenagem, a hematita também pode estar presente, concentrada em mosqueados ou sob a forma de plintita. Nesse caso, postula-se que, em períodos de melhor drenagem (abaixamento do lençol freático), verifica-se uma acumulação localizada de Fe^{3+} , que, mesmo com a alteração das condições do meio para situações de drenagem mais restrita, persistiria no sistema devido às alterações das condições de pH. Os mecanismos de formação da hematita e da goethita são competitivos, pois as condições que favorecem um são desfavoráveis ao outro (INDA JR., 2002).

Em pedoambientes anaeróbios cíclicos, a oxidação do Fe^{2+} origina os tipos goethita, lepidocrocita e ferri-hidrita. A formação de goethita nessas condições é favorecida em relação aos demais tipos por uma maior concentração de Fe^{2+} em solução. Além do predomínio no solo, a hematita e a goethita apresentam características mineralógicas distintas (como nível de substituição isomórfica de Fe por Al na estrutura, grau de cristalinidade, tamanho e forma do mineral), dependendo do material de origem, estágio de intemperismo e condições biopedoclimáticas. Comumente, tais óxidos determinam a cor e influenciam a estrutura e as reações de troca iônica dos solos (MELLO et al., 2001). A hematita presente nessas condições restringe-se a mosqueados ou nódulos, uma vez que as etapas de desidratação e reordenamento interno da ferri-hidrita são impedidas, inibindo assim a sua transformação na hematita (SCHWERTMANN; TAYLOR, 1989, KÄMPF; CURI, 2000).

A utilização de óxidos de ferro como indicadores pedoambientais e de processos pedogenéticos tem como vantagem a facilidade com que esses minerais são identificados, quantificados e caracterizados. Segundo Duarte et al. (2000), os óxidos de ferro representam um dos melhores indicadores ambientais no perfil de solo. Geralmente, ocorrem dispersos na massa do solo sob a forma de partículas finamente divididas, com grau de cristalinidade variado, capeando minerais de argila, ou mesmo sob a forma de complexos orgânicos (OADES, 1963; SCHWERTMANN; KÄMPF, 1985; KÄMPF, 2000).

Embora a dissolução redutiva tenha maior expressão no ambiente pedogênico (SCHWERTMANN, 1991), considerável atenção tem sido dada à dissolução seletiva ácida dos óxidos de Fe (SCHWERTMANN; LATHAM, 1986). Essas reações envolvem etapas que iniciam com a formação de complexos nos sítios superficiais, passando pelo enfraquecimento das ligações Fe-O e culminando no deslocamento do Fe para a solução. Ao contrário da reação ácida, na reação redutiva ocorre um desbalanço de carga, decorrente da redução do Fe^{3+} a Fe^{2+} , que causa um desequilíbrio estrutural do cristal (SCHWERTMANN, 1991). Nesse sentido, muitas técnicas de dissolução, usando diferentes extractores químicos, têm sido propostas objetivando quantificar o teor de ferro no solo e nos sedimentos (JEANROY, 1983; BORGGAARD, 1988; LOEPPERT; INSKEEP, 1996).

O conhecimento da distribuição relativa das diferentes formas de ferro é de interesse na interpretação da pedogênese, na avaliação das condições e da intensidade do intemperismo, no entendimento do comportamento físico e químico do solo e na classificação de solos. Para tanto, os teores de ferro no solo têm sido avaliados basicamente sob três formas: (i) ferro total (Fe_t); (ii) ferro constituinte dos óxidos de ferro de baixa cristalinidade (Fe_0); e (iii) ferro constituinte dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d) (INDA JR., 2002; INDA JR.; KÄMPF, 2003).

O ferro total (Fe_t) compreende o ferro extraído pela dissolução total dos minerais contidos na amostra, incluindo aluminossilicatos primários e secundários, bem como óxidos de ferro pedogênicos e litogênicos (INDA JR., 2002). Os procedimentos comumente utilizam ácidos inorgânicos, como ataque triácido HF-HClO₄-HNO₃ (LOEPPERT; INSKEEP, 1996), ataque por H₂SO₄ concentrado (EMBRAPA, 1997) ou HCl 6N (FEY; DIXON, 1983; DICK, 1986). No Brasil, a importância da determinação do Fe_t é reconhecida na determinação das classes de Latossolos, Argissolos, Cambissolos e Nitossolos (EMBRAPA, 1999). Para tanto, é utilizado o ataque sulfúrico

(H₂SO₄), cujos teores de ferro, nas frações terra fina e argila, são equivalentes aos determinados pelos outros dois métodos (DICK, 1986).

O ferro extraído pela dissolução seletiva da totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos (Fed) inclui o conjunto dos óxidos cristalinos, os de baixa cristalinidade e aqueles não cristalinos, como, por exemplo, hematita, goethita, maghemita, lepidocrocita e ferri-hidrita. Essa oxidação era conhecida como referente aos óxidos de ferro “livres”, termo atualmente em desuso. Na maioria dos procedimentos de extração dessa forma de ferro é usado ditionito de sódio (Na₂S₂O₄) como redutor químico (INDA JR.; KÄMPF, 2003). Existem outras técnicas de dissolução que utilizam como extratores ácidos orgânicos, redutores biológicos e químicos, que, mesmo sendo seletivas, apresentam algum tipo de limitação quanto à sua utilização em análises de rotina, seja pelo tempo de extração ou por dificuldades metodológicas (BORGGAARD, 1988).

Atualmente, os procedimentos mais utilizados na extração dos óxidos de ferro pedogênicos são: o ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em uma ou mais extrações de 15 a 30 minutos à temperatura de 80°C (DCB₈₀) (MEHRA; JACKSON, 1960); o ditionito citrato de sódio com agitação por 16 horas à temperatura ambiente (DC₂₀) (HOLMGREN, 1967); e uma modificação desse último, pela adição de bicarbonato de sódio como agente tamponante (DCB₂₀) (HOLMGREN, 1967, modificado). O princípio dos três métodos é o mesmo: o Fe³⁺ é reduzido a Fe²⁺ pelo ditionito de sódio, causando um desbalanço de carga na estrutura e a consequente dissolução dos cristais. O Fe²⁺ na solução é complexado pelo citrato de sódio, que evita sua precipitação.

Nos procedimentos DCB₈₀ e DCB₂₀, o bicarbonato de sódio visa ao tamponamento da solução extratora em pH 7,3, uma vez que o abaixamento do pH durante a extração diminui o potencial oxidativo do ditionito (MEHRA; JACKSON, 1960). Além disso, o aumento da concentração de hidrogênio, em soluções extratoras não tamponadas, pode promover a solubilização do alumínio de óxidos de alumínio e aluminossilicatos por reações de protonação. No entanto, Holmgren (1967) afirma ser desnecessária a utilização de um tamponante específico, tendo verificado que a concentração de citrato de sódio na solução extratora é suficiente para complexar o ferro e também atuar como acceptor dos prótons liberados na reação, mantendo assim o pH ≥ 6,5, ao final da extração.

A efetividade de extração entre os procedimentos conduzidos em temperatura ambiente e a 80°C é controversa. Parfitt e Childs (1988) afirmam que os teores de Fed

extraídos por DC₂₀ ou DCB₂₀ são similares ao extraídos em um tratamento com o procedimento DCB₈₀. Em contrapartida, ao compararem os teores de ferro removidos na fração terra fina de 26 horizontes B latossólicos, obtidos com uma única extração, Camargo, Kimble e Beinroth (1988) observaram uma menor eficiência do método DC₂₀, utilizado pelo National Soil Survey (USDA, 1984), que logrou em média 88% do ferro extraído pelo método DCB₈₀, empregado pelo Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos (SNLCS) (EMBRAPA, 1997).

O procedimento DCB₈₀, de acordo com Mehra e Jackson (1960), diferentemente dos procedimentos a temperatura ambiente, preconiza a necessidade de extrações sucessivas para a dissolução completa dos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d), que pode ser identificada através da descoloração das amostras após as extrações (coloração branca ou cinza) ou pela inflexão da curva de solubilização do ferro ao longo das extrações. Essa recomendação deve-se a possível resistência à dissolução de cristais com alta cristalinidade ou elevada substituição por Al³⁺ na estrutura (TORRENT; SCHWERTMANN; BARRON, 1987; JEANROY et al., 1991) e é viável para análises de rotina pelo tempo reduzido de cada extração (15 minutos).

Muitos autores demonstraram a necessidade de extrações sucessivas de ferro com o procedimento DCB₈₀ (CURI, 1983; CORRÊA, 1984; GUALBERTO; RESENDE; CURI, 1987; PARFITT; CHILDS, 1988; MARQUES JR., 1988; BARBOSA et al., 1991; BOGNOLA, 1995; MOTTA, 1999; NUNES, 1999). Na maioria dos casos, duas a quatro extrações foram suficientes para remover a quase totalidade dos óxidos de ferro pedogênicos. Curi (1983) observou, na fração argila de Latossolos desenvolvidos de basalto, que a primeira extração com DCB₈₀ removeu 27 a 72% do ferro extraído em quatro extrações (Fe-DCB₈₀- Σ 4), sendo que, após a segunda extração, removeu entre 94 e 99% do ferro em todas as amostras.

Uma ampla variação de ferro removido na primeira extração com DCB₈₀, entre 47 e 81%, também foi constatada por Motta (1999) e Marques Jr. (1988) na fração argila de Latossolos. Na fração terra fina ($\Phi < 2$ mm), a necessidade de extrações sucessivas com DCB₈₀ também é viável, como demonstraram as extrações realizadas por Corrêa (1984) em amostras de horizontes B de Latossolos e Argissolos. Nessa fração, além da mineralogia e do teor de óxidos de ferro pedogênicos, o número de extrações sucessivas e a estimativa do Fe_d podem ser afetados pela ocorrência de concreções ferruginosas e de outras fontes de ferro.

Hematitas residuais formadas em ambientes não pedogênicos, também referidas como hematitas litogênicas, devido à sua alta cristalinidade, apresentam maior resistência à dissolução por DCB₈₀ do que os óxidos de ferro formados no ambiente pedogênico (CAMPBELL; SCHWERTMANN, 1984). Podem, dessa maneira, afetar também o número de extrações e interferir na estimativa do Fe_d.

A razão entre os teores de Fe_d e Fe_t (Fe_d/Fe_t) possibilita inferir a proporção do ferro já liberado pelo intemperismo de minerais primários e do ferro precipitado na forma de óxidos de ferro pedogênicos, bem como a presença de fonte de ferro para a formação potencial desses minerais, sendo, portanto, indicativa do estádio de intemperismo do solo. Razões Fe_d/Fe_t > 0,8, geralmente observadas em Latossolo (MELO et al., 1984; DICK, 1986; KÄMPF et al., 1988), indicam que > 80% do ferro está na forma de óxidos de ferro pedogênicos e o restante na estrutura de argilominerais, aluminossilicatos primários ou óxidos de ferro litogênicos (magnetita, ilmenita).

A extração dos óxidos de ferro pedogênicos possibilita estimar, além do ferro, o teor de outros metais solubilizados pelos procedimentos DCB₈₀ e DCB₂₀. Esses metais, principalmente o alumínio, têm sido interpretados como elementos que substituem o ferro na estrutura cristalina (SCHWERTMANN; LATHAM, 1986; SCHWERTMANN; CARLSON, 1994; ANJOS; FRANZMEIER; SCHULZE, 1995; TROLARD et al., 1995; KÄMPF; SCHWERTMANN, 1988), sendo importantes na caracterização dos óxidos de ferro e na relação destes com o pedoambiente. As diversas técnicas de dissolução usando diferentes extractores químicos são muito importantes para quantificar os teores de ferro referentes aos óxidos de ferro pedogênicos (Fe_d), principalmente por quantificar também as hematitas residuais e as hematitas formadas em ambientes pedogênicos (INDA JR., 2002).

Tanto as propriedades químicas como as físicas do solo são amplamente controladas pelos seus minerais, especialmente por aqueles constituintes da fração argilosa. A identificação e o entendimento das propriedades dos diferentes minerais do solo ajudam na avaliação de sua gênese e nas propriedades relacionadas com a classificação e as práticas agronômicas (INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 1986).

A fração argilosa do solo é comumente composta de uma mistura de um ou mais minerais aluminossilicatados secundários e minerais primários herdados diretamente do material de origem. A identificação e a estimativa quantitativa das proporções das várias espécies minerais, num sistema policomposto como o solo, exigem a aplicação de

diversas análises complementares qualitativas e quantitativas. Um dos métodos mais comumente utilizados é a análise de difração de raios x (CAMARGO et al., 1986; RESENDE et al., 2005).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Fase de Campo

As quatro amostras para estudo da hematita litogênica foram coletadas em diferentes formações areníticas, regionalmente distantes (FIGURA 1). Foram amostrados arenitos vermelhos devido à presença de hematita como um dos agentes cimentantes.



FIGURA 1. Locais em que foram amostradas rochas areníticas vermelhas de diferentes formações geológicas.

Fonte: INDA JR., 2002, p.16. Modificado.

As amostras são as seguintes:

Amostra 1

Localização: Serra da Urtiga/GO (entre Mineiros e Santa Rita do Araguaia);

Ponto de amostragem: 17°22'50,93" S e 52°55'1,65" W – margem da BR364;

Elevação: 910 m;

Geologia: Grupo São Bento – Formação Botucatu (Jb) – (Mesozóico – Jurássico-Cretáceo);

Características: arenitos avermelhados, finos e médios, com lentes conglomeráticas; estratificação cruzada de grande porte.

Origem: sedimentar eólica.

Amostra 2

Localização: Serra do Maracaju/MS;

Ponto de amostragem: 20°30'37" S e 55°37'34" W – margem da BR262;

Elevação: não foi registrada;

Geologia: Grupo Jacadigo – Formação Furnas (Neoproterozóico);

Características: no topo do relevo tabular escarpado aparecem arenitos e siltitos com cimento carbonático (PEREIRA, 2014);

Origem: depósitos sedimentares neoproterozóicos, ocorridos em diferentes sistemas deposicionais (FREITAS, 2010).

Amostra 3

Localização: Serra da Petrovina – MT (entre Alto Garças e Pedra Preta);

Ponto de amostragem: 16°47'26,71" S e 54°10'1,2" W – margem da BR364;

Elevação: 630 m;

Geologia: Formação Aquidauana – Carbonífero-Permiano;

Características: variação faciológica predominantemente arenosa, com três níveis (inferior – arenitos avermelhados com lentes de diamictitos, intercalações com argilitos, arenitos grossos, arcóseos e conglomerado basal; médio – ocorrência de arenitos finos a muito finos, estratificação plano-paralela e intercalações com siltitos, folhelhos e diamictitos; superior – arenitos com estratificação cruzada e siltitos vermelho-tijolo finamente estratificados) (GESICKI, 1997);

Origem: sedimentar fluvial e lacustre continental com contribuição glacial.

Amostra 4

Localização: Triângulo Mineiro – MG (entre as cidades do Prata e Campina Verde);

Ponto de amostragem: 19°27'26,0" S e 49°14'42,6" W – margem da BR497;

Elevação: não foi registrada;

Geologia: Formação Adamantina (Grupo Bauru – Cretáceo Superior);

Características: arenitos vermelhos (CANDEIRO et al., 2006);

Origem: sedimentos de origem fluviolacustre.

As quatro amostras para estudo da hematita pedogênica foram coletadas à profundidade de 40 a 50 cm, por apresentarem a mesma cor (10R 3/3u) vermelho escuro, em Latossolos derivados de basalto (Latossolos Vermelhos férricos), situados no município de Uberlândia/MG (FIGURA 2).

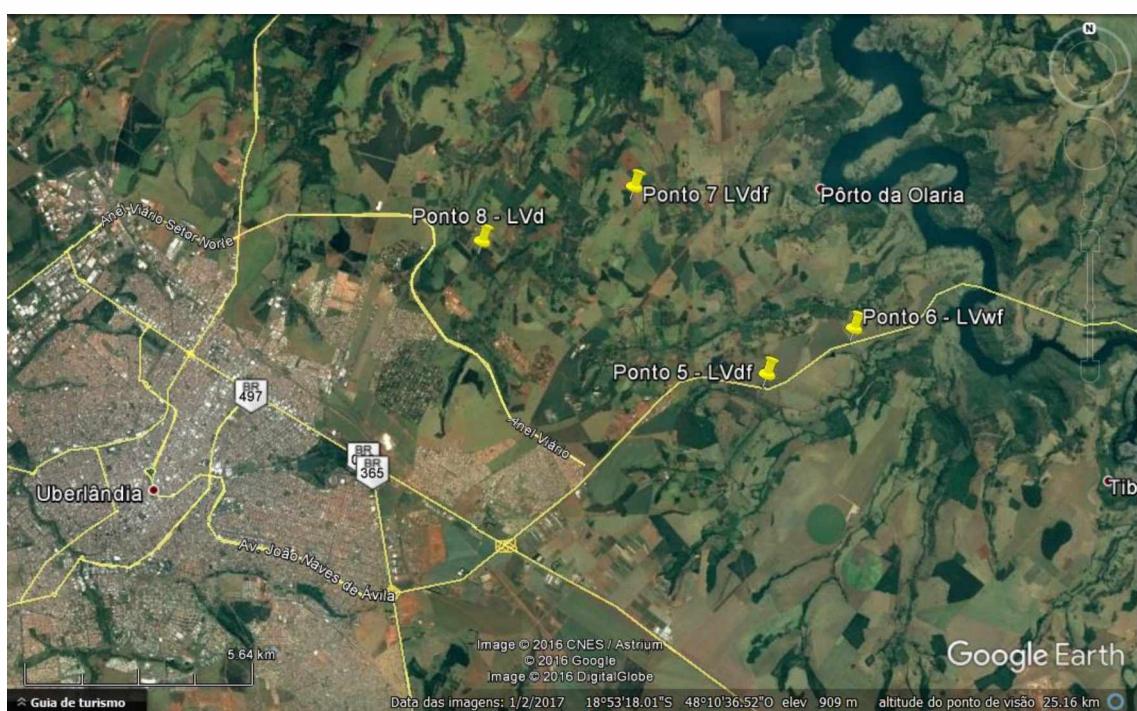


FIGURA 2. Locais, no município de Uberlândia, de coleta das amostras de solos para estudo da hematita pedogênica. Correspondem a áreas do Grupo São Bento, Formação Serra Geral (basalto).

Fonte: GOOGLE EARTH. Disponível em: <<https://www.google.com.br/intl/pt-PT/earth/>>. Acesso em: 10 abr. 2017.

A localização dos pontos de amostragem é a seguinte:

Amostra 5

Classificação do solo: Latossolo Vermelho distroférreo – LVdf;

Vegetação: cerradão;

Coordenadas: 18°53'39,87" S e 48°07'53,79" W;

Altitude: 838 m.

Amostra 6

Classificação do solo: Latossolo Vermelho acriférreo – LVwf;

Vegetação: cerradão;

Coordenadas: 18°53'4,33" S e 48°06'38,86" W;

Altitude: 786 m.

Amostra 7

Classificação do solo: Latossolo Vermelho distroférreo – LVdf;

Vegetação: floresta tropical subperenifólia;

Coordenadas: 18°51'7,72" S e 48°09'43,57" W;

Altitude: 856 m.

Amostra 8

Classificação do solo: Latossolo Vermelho distrófico – LVd.

Vegetação: floresta tropical subperenifólia;

Coordenadas: 18°51'49,14" S e 48°11'53,27" W;

Altitude: 874 m.

3.2 Fase Laboratorial

Concluída a etapa de campo (*i.e.*, seleção dos locais e amostragens), procedeu-se à Trituração das amostras de arenitos. Inicialmente, utilizou-se um moinho de bolas, mas, após os primeiros resultados, a desintegração dos fragmentos de arenitos passou a ser feita manualmente, com uso de um martelo. A partir desse material moído, obteve-se a terra fina seca ao ar (TFSA), o que também foi feito para as amostras de solo.

As determinações do ferro total (Fet), por ataque sulfúrico (EMBRAPA, 1997), foram realizadas no Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS) da EMBRAPA-RJ.

A extração do Fe da terra fina dos materiais de solos e de arenitos moídos foi realizada mediante quatro extrações sucessivas com o agente redutor ditionito citrato bicarbonato de sódio a 80⁰ C (Fed) (MEHRA; JACKSON, 1960). Após cada extração, as amostras foram centrifugadas a 3.900 rotações por minuto (rpm), durante 5 min. As suspensões assim obtidas foram filtradas em balão volumétrico de 200 mL. Ao resíduo foram adicionados 25 mL de citrato bicarbonato de sódio, sendo a solução deixada em banho-maria por 15 minutos. Em sequência, a suspensão foi também filtrada e o extrato, vertido no balão de 200 mL, completando-se o volume com água desmineralizada. Esse procedimento foi realizado quatro vezes. Os teores de ferro solubilizados no extrato de DCB₈₀ foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Para preparo das lâminas destinadas às análises de raios x, foi realizada a concentração dos óxidos de ferro seguindo metodologia preconizada por Norrish e Taylor (1961). Foi usada a fração argila + silte nas amostras de arenitos, devido ao baixo teor de argila.

As lâminas foram preparadas pelo método do “esfregaço” (CORRÊA, 1989), usando as frações silte + argila (material arenítico) e argila (material pedogênico), após concentração dos óxidos de ferro.

Essas lâminas foram, então, enviadas para a Universidade Federal do Paraná, onde foram realizadas as análises de raios x. Foi utilizado um difractômetro PANanalytical (antigo Philips), modelo X’Pert3 Powder, operando com uma tensão de 40 KV sob uma corrente de 40 mA, com radiação de um tubo de cobre e *monocrhomator* (radiação CuK α 1), operando a uma velocidade de varredura de 0,4° 2 θ por segundo, na faixa de 4° a 70° 2 θ . Outros dados incluem: *step size* de 0,02 graus e tempo por *step* de 5 segundos.

Foram também realizadas análises de espectrometria de fluorescência de raios x (FRX), no Laboratório de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, em duas amostras (TFSA), sendo uma de material de arenito (amostra 4 – Formação Adamantina) e outra de Latossolo Vermelho acriférrego (amostra 6) – fase substrato basalto. Utilizou-se um espectrômetro de fluorescência de raios x marca Bruker, modelo S8 Tiger, método semiquantitativo, operando numa voltagem de 40 KV e corrente 10 mA. As amostras foram prensadas em copo de alumínio com cera, na proporção de 1:9. Essa técnica foi utilizada para fornecer indicações das concentrações de ferro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Hematita Litogênica x Hematita Pedogênica

Inicialmente, convém mencionar que não foram encontrados na literatura estudos que abordam a hematita presente em rochas areníticas (hematita litogênica). Por essa razão, a discussão que segue foi baseada apenas na interpretação dos dados obtidos neste estudo.

Na TABELA 2, estão os resultados das quatro extrações sucessivas com DCB (Fed), do Fet e da porcentagem do Fed em relação ao Fet. No que tange ao Fed, após quatro extrações, observou-se, nas amostras litogênicas, que a primeira extração atingiu 74% a 80% do total extraído, enquanto, nas amostras pedogênicas, de 34% a 55%. Na segunda, nas amostras litogênicas, a extração cumulativa atingiu de 87% a 95% do total do Fed. Em contrapartida, nas amostras pedogênicas, foi extraído um percentual bem menor (entre 68% a 76%), embora esses menores percentuais, relacionados aos solos, compreendam teores bem maiores de ferro extraído. Na terceira extração, a porcentagem de Fed extraído nas amostras litogênicas variou de 94% a 99%, sendo que, nas amostras pedogênicas, houve uma variação de 91% a 94%. Na quarta extração, nas amostras de rocha, praticamente foi extraído todo Fed, diferentemente do resultado para solos, o que enseja uma quinta extração.

TABELA 2. Ferro de quatro extrações sucessivas com DCB₈₀ em materiais de rocha (arenito) e solos, bem como porcentagem do Fed em relação ao Fet.

Am	1 ^a extração	2 ^a extração	3 ^a extração	4 ^a extração	Fed	Fet	(Fed/Fet) *100	
nº	Fe DCB ₈₀ (g kg ⁻¹)				--(g kg ⁻¹)--	---%---		
ARENITO	1	5,5	0,8	0,5	0,4	7,2	11,2	64,3
	2	4,8	0,9	0,2	0,1	6,0	11,2	53,6
	3	7,3	1,3	0,7	0,3	9,6	16,8	57,1
	4	7,4	1,2	0,7	0,1	9,4	28,0	33,6
SOLO	5	52,4	48,0	21,8	9,4	131,6	203,0	64,8
	6	43,0	42,0	29,0	9,5	123,5	206,5	59,8
	7	41,2	31,8	18,4	8,9	100,3	187,6	53,5
	8	54,0	30,4	8,9	5,6	98,9	133,0	74,4

Fonte: PRUDENTE, C. B., 2017.

Há uma acentuada diferença entre os teores Fe nos dois tipos de materiais analisados: maiores no solo, com uma amplitude que varia de 133,0 a 206,5 g kg⁻¹ de Fet; menores nas rochas areníticas (amostras 1 a 4), variando de 11,2 a 28,0 g kg⁻¹ de Fet extraídos pelo método de ataque sulfúrico. O Fed em relação ao Fet, nas rochas, variou de 33% a 64% com uma média de 48,2%, enquanto, no solo, a porcentagem foi maior, 53% a 74%, com uma média de 62,2% (FIGURA 3), indicando, assim, que as amostras litogênicas são mais resistentes a extração por DCB₈₀ do que as amostras pedogênicas.

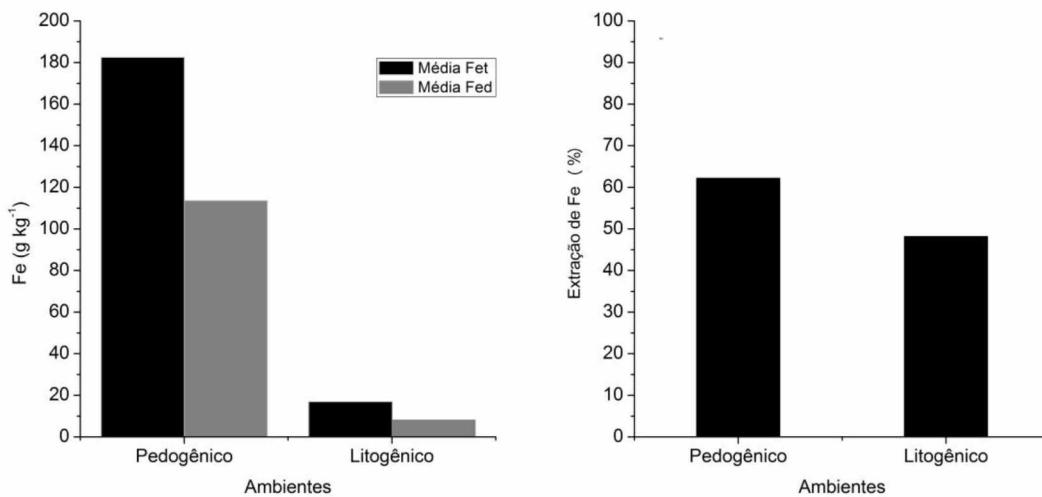


FIGURA 3. Médias de Fet, Fed e porcentagem de extração (Fed/Fet*100) nos materiais de solo e de rochas areníticas.

Fonte: PRUDENTE, C. B., 2017.

Os teores médios do Fed dos materiais de solo (Latossolo Vermelho férreo) totalizam 113,6 g Kg⁻¹ extraídos de um total médio de 182,5 g Kg⁻¹ de Fet, o que se traduz numa extração de 62,2%. Com relação ao Fe contido nos materiais areníticos, os valores apresentados fornecem uma média de 8,1 g Kg⁻¹ de Fed extraídos de um total médio de 16,8 g Kg⁻¹ de Fet, o que representa uma extração de 48,2% (FIGURA 3). Essas porcentagens indicam maior resistência da hematita litogênica à dissolução pelo DCB₈₀, de acordo com Campbell e Schwertmann (1984). Consoante esses autores, as hematitas litogênicas, por apresentarem alto grau de cristalinidade, são mais resistentes à redução por DCB do que as hematitas pedogênicas.

Como as metodologias aplicadas são padronizadas, isto é, uma mesma dose dos reagentes para teores diferentes de Fe, observa-se que o efeito fator quantidade (relação reagente/teor de Fe) interferiu na efetividade da extração. Nesse caso, a ação redutora seria ainda maior sobre o Fe do material mais pobre nesse elemento, ou seja, as rochas areníticas analisadas.

A FIGURA 4 apresenta as curvas de Fe cumulativo das quatro extrações sucessivas com DCB₈₀. Observa-se que há uma nítida diferença entre as amostras pedogênicas e as litogênicas. As curvas do ferro extraído do material litogênico atingiram um patamar logo após a primeira extração. Isso indica que a maior parte do ferro não ficou acessível à ação do DCB₈₀, em razão de o material arenítico estar fragmentado em pequenos blocos. Esse fato corrobora o que foi proposto pelo Prof. Dr. Mauro Resende²: a existência de hematitas expostas à ação do DCB e de hematitas oclusas. Por sua vez, as amostras pedogênicas apresentaram acréscimos sucessivos, indicando uma hematita com padrão de cristalinidade mais uniforme.

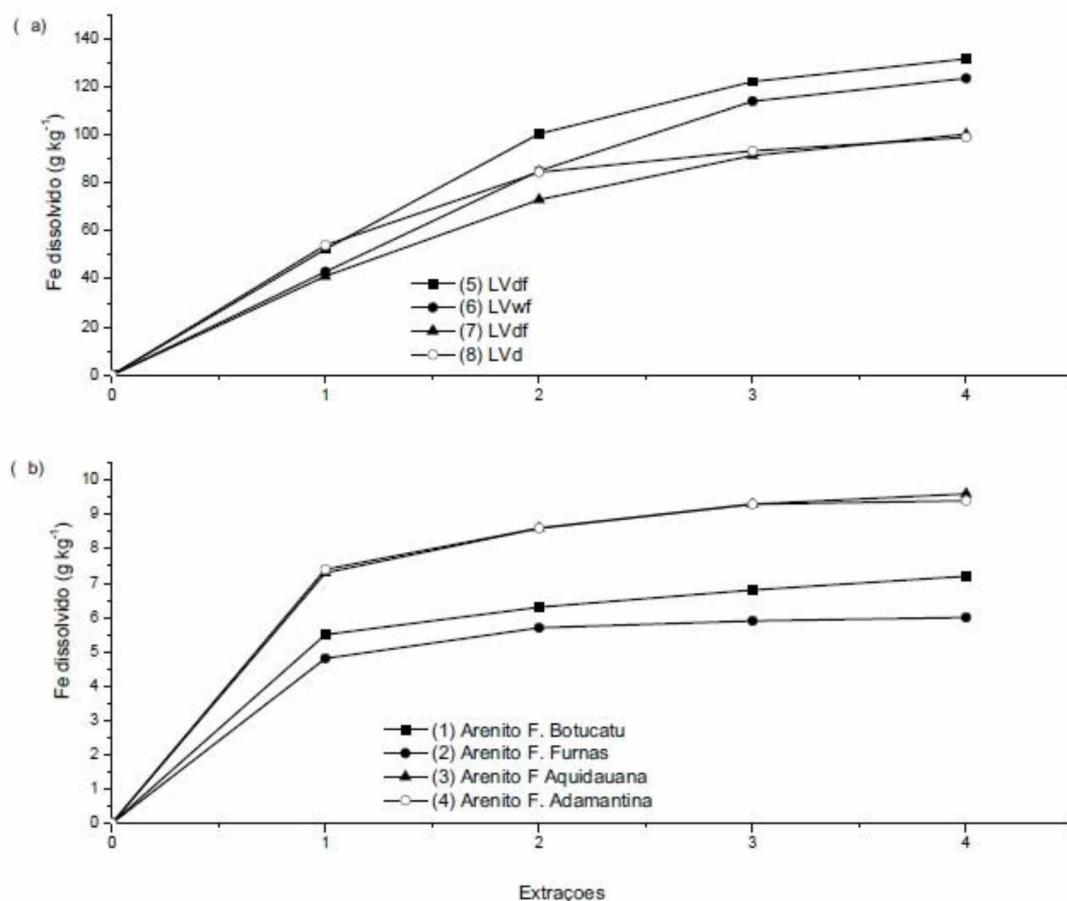


FIGURA 4. Teores médios de Fed cumulativo de quatro extrações sucessivas em amostras (TFSA) de material de solo (5, 6, 7 e 8) e de rochas areníticas vermelhas (1, 2, 3 e 4).

Fonte: PRUDENTE, C. B., 2017.

Com relação ao ferro dissolvido nas amostras pedogênicas, constata-se que as quatro extrações sucessivas não atingiram um patamar, conforme mostra a FIGURA 4. Esse fato diverge do que foi constatado por Fontes e Weed (1991), Inda Jr. (2002) e Costa et al. (2014), que analisaram solos semelhantes e atingiram o patamar com uma ou duas extrações.

Com relação ao DCB₈₀ (FIGURA 4), o formato ascendente das curvas para as amostras pedogênicas indica que os teores de ferro obtidos seriam maiores com o aumento do número de extrações sucessivas.

4.2 Análise DRX

Para o estudo mineralógico da hematita, as amostras foram analisadas por difractometria de raios X. O quartzo foi usado como padrão de referência. A presença de quartzo no difratograma X, referente à fração argila do solo, deve-se à contaminação ocorrida, provavelmente, quando da sifonação da suspensão argilosa. Na FIGURA 5, são apresentados os espectros de raios x de uma das amostras de Latossolo (amostra 6) e de um dos materiais areníticos (amostra 4). A seleção dessas amostras teve por base a melhor definição dos picos de raios x sem, no entanto, essas amostras apresentarem diferenças em relação às demais em cada grupo (solos e arenitos).

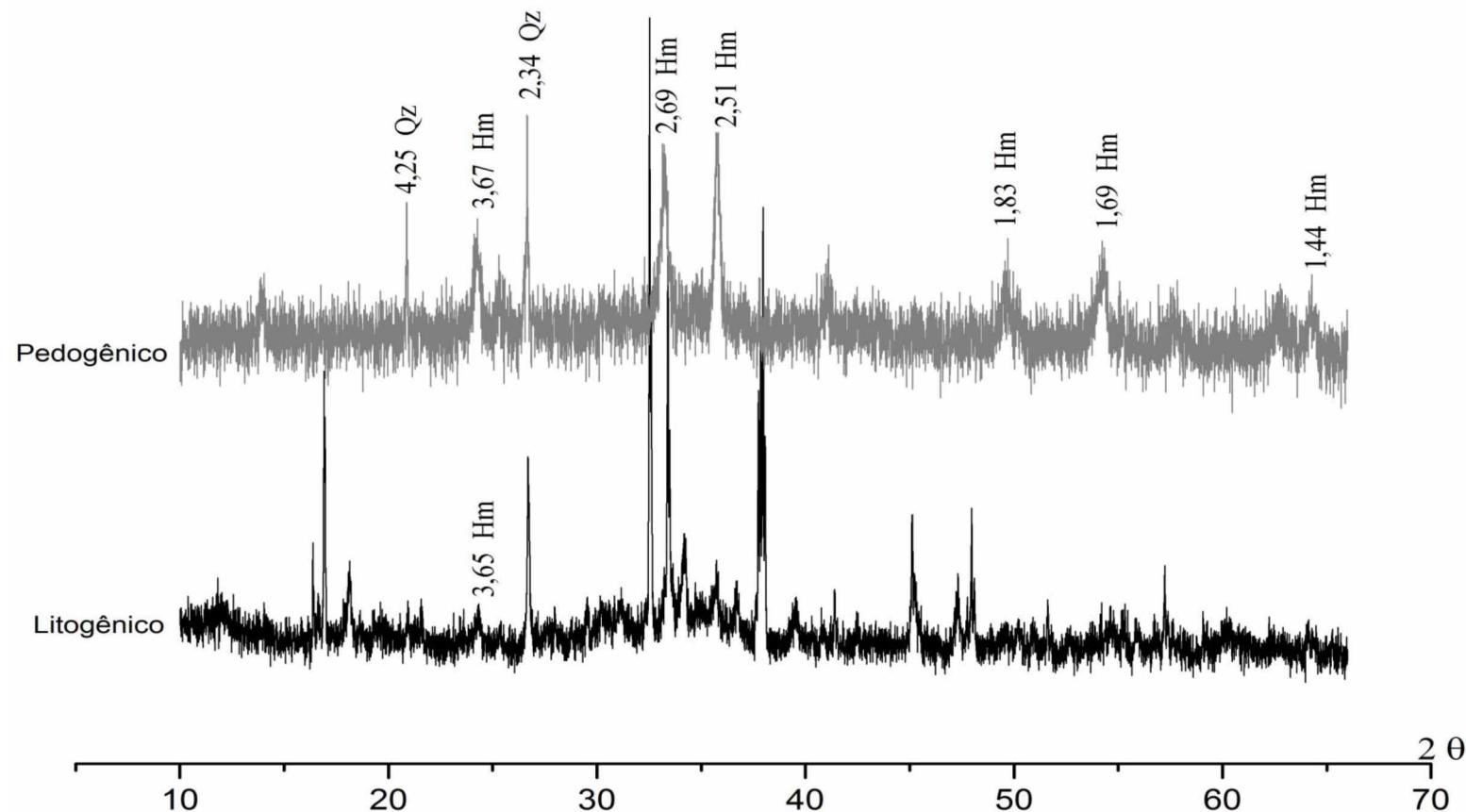


FIGURA 5. Diffractogramas de raios X da fração silte + argila (material arenítico) e argila (solo), após tratamento para concentração dos óxidos de ferro. Utilizou-se o quartzo (Qz) como padrão.
Hematita = Hm, quartzo = Qz.

Fonte: PRUDENTE, C. B., 2017.

A análise comparativa dos espectros apresentados na FIGURA 5 mostra uma ausência virtual de goethita. O único óxido de ferro identificado foi a hematita, o que favoreceu o propósito deste estudo. A referida figura mostra que apenas os picos de maior intensidade da hematita $d(012)$, $d(104)$ e $d(110)$ são comuns aos dois materiais. Nota-se, pela expressão dos picos (largura à meia altura), que a hematita litogênica (material arenítico) é de melhor cristalinidade, de acordo com Campbell e Schwertmann (1984).

Os difratogramas mostram muito pouca variação na posição das reflexões da hematita nos dois ambientes (FIGURA 5), indicando proximidade estrutural. Esse fato deve estar relacionado a uma estreita variação na taxa de substituição de ferro por alumínio na estrutura das hematitas dos dois ambientes. Espera-se, no entanto, que a taxa de substituição isomórfica de Fe por Al deva ser menor na hematita litogênica, conferindo-lhe maior estabilidade.

4.3 Análises de Espectrometria de Fluorescência de Raios X

Essa técnica analítica foi empregada para determinação da composição química (principais elementos) e para auxiliar na avaliação da cristalinidade da hematita. A TABELA 3 apresenta os elementos dominantes, presentes tanto no arenito quanto no solo.

TABELA 3. Componentes principais dos materiais analisados por espectrometria de fluorescência de raios x.

	ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO (g kg^{-1})
ARENITO	Si	313,6
	Al	51,0
	Fe	18,6
SOLO	Si	41,4
	Al	142,0
	Fe	248,0

Fonte: PRUDENTE, C. B., 2017.

Analizando as FIGURAS 6 (arenito) e 7 (solo), observa-se que os picos referentes à hematita indicam, pela sua definição, tratar-se de óxido (essencialmente hematita) com boa cristalinidade, uma vez que essa técnica se baseia na lei de Bragg (NASCIMENTO FILHO, 1999). Considerando que a espectrometria de fluorescência de raios x é uma técnica semiquantitativa e que as quatro extrações por DCB₈₀ (Fed) não reduziram a quantidade total de ferro determinada pelo ataque sulfúrico (TABELAS 2 e 3), deduz-se, então, que se deve esperar divergências entre os teores de ferro encontrados.

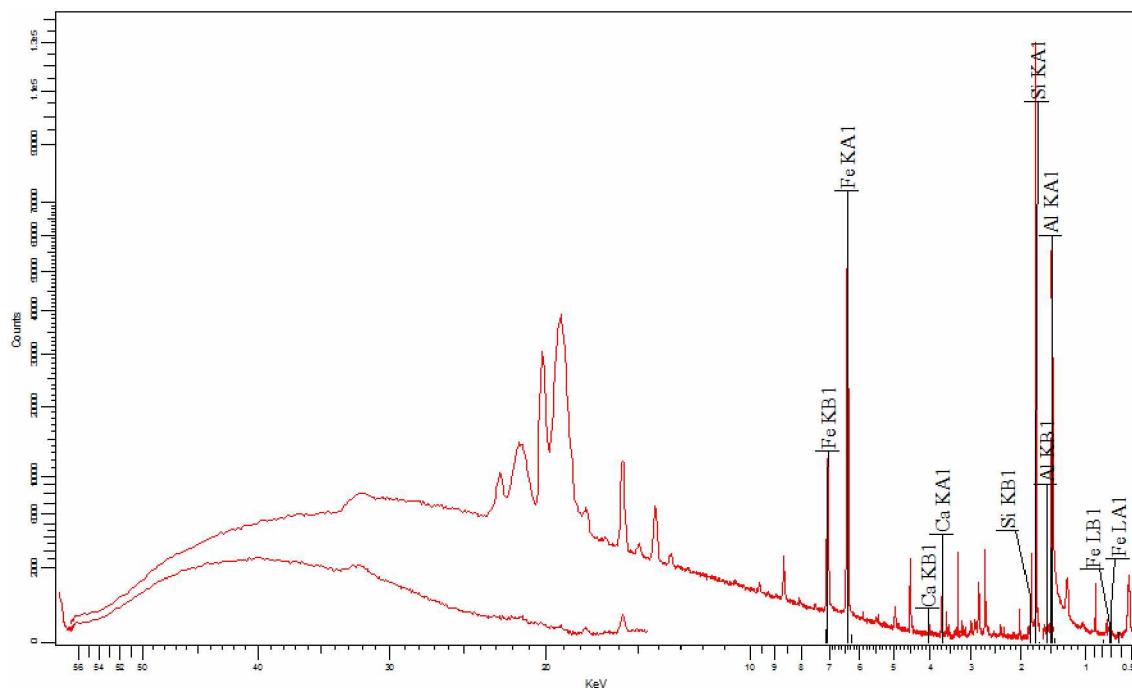


FIGURA 6. Espectro da fluorescência de raios x referente a amostra de arenito.

Fonte: PRUDENTE, C. B., 2017.

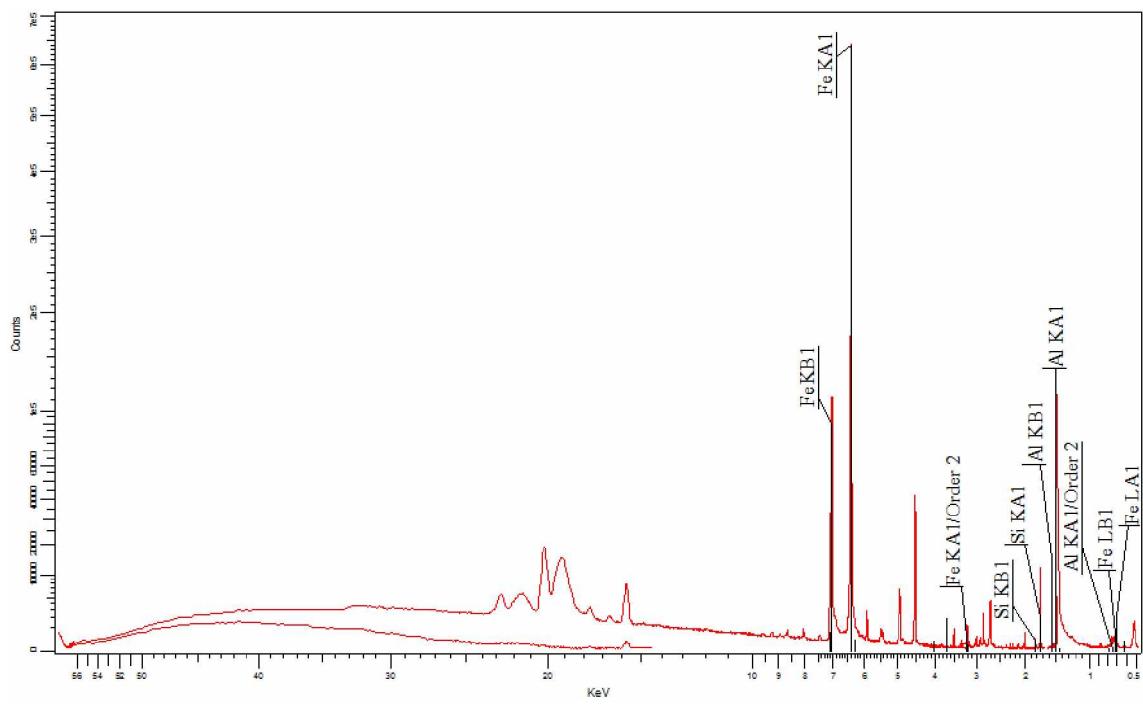


FIGURA 7. Espectro da fluorescência de raios x referente à amostra de solo.

Fonte: PRUDENTE, C. B., 2017.

5 CONCLUSÕES

- A melhor definição dos picos de raios x para a hematita litogênica é uma característica que revela melhor cristalinidade e consequente maior resistência à redução (solubilização pelo DCB₈₀) do que aquelas observadas para a hematita pedogênica.

- Nos difratogramas de raios x, observou-se muito pouca variação na posição de reflexões da hematita nos dois ambientes, indicando proximidade estrutural.

REFERÊNCIAS

- ANJOS, L. H.; FRANZMEIER, D. P.; SCHULZE, D. G. Formation of soils with plinthite on a toposequence in Maranhão State, Brazil. **Geoderma**, Amsterdam, v. 64, p. 257-279, 1995.
- BARBOSA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; RESENDE, M.; COEY, J. M. D.; GOULART, A.T.; CADOGAN, J.; SILVA, E. G. Mineralogia e química de um Latossolo Câmbico desenvolvido de rocha pelítica do grupo Bambuí/MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 15, p. 259-266, 1991.
- BIGHAM, J. M.; FITZPATRICK, R. W.; SCHULZE, D. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; SCHULZE, D.G. **Soil mineralogy with environmental applications**. Madison: Soil Science Society of America, 2002. p. 323-366. (Book Series, 7)
- BORGGAARD, O. K. Phase identification by selective dissolution techniques In: STTUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: Reidel Pub. Comp., 1988. p. 83-98.
- BOGNOLA, I. A. **Caracterização química, física e mineralógica de solos intermediários entre Latossolos Brunos e Latossolos Roxos**. 1995. 205 f. Dissertação (Mestrado em Solos) – Faculdade de Agronomia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1995.
- CAMARGO, O. A. C.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. A. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 1986. (Boletim técnico, 106)
- CAMARGO, M. N.; KLAMT, E.; KAUFFMAN, J. H. Classificação de solos usados em levantamentos pedológicos no Brasil. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira do Solo**, Campinas, v. 12, p. 11-33, 1987.
- CAMPBELL, A. S.; SCHWERTMANN, U. Iron oxide mineralogy of placic horizons. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 35, p. 569-582, 1984.
- CANDEIRO, C. R. A.; SANTOS, A. R.; RICH, T. H.; MARINHO, T. S.; OLIVEIRA, C. O. Vertebrate fóssil from the Adamantina Formation (Late Cretaceous), Prata Paleontological District, Minas Gerais State, Brazil. **Geobios**, Paris, v. 39, p. 319-327, 2006.
- COEY, J. M. D. Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques: the contribution of Mössbauer spectroscopy. **Atomic Energy Review**, v. 18, p. 73-124, 1980.
- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses**. New York, VCH Publishers, 1996.
- CORRÊA, G. F. **Modelo de evolução e mineralogia da fração argila dos solos do Planalto de Viçosa, MG**. 1984. 87 f. Tese (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1984.

CORRÊA, G. F. **Les microreliefs “murundus” et leur environment pedologique dans l’ouest du Minas Gerais, region du plateau central Brésilien.** 1989. 144 f + anexos. Tese (Doutorado em Solos) – Université Nancy-I, Nancy, 1989.

COSTA, S. A. D.; KER, J. C.; SIMÕES, D. F. F.; FONTES, M. P. F.; FABRIS, J. D.; ANDRADE, F. V. Pedogênese e classificação de Latossolos desenvolvidos de Itabirito no Quadrilátero Ferrífero, MG. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 38, p. 359-371, mar./abr. 2014.

CURI, N. **Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goias and Minas Gerais State, Brazil.** 1983. 158 f. Tese (Doutorado em Agronomia) – Purdue University, West Lafayette, 1983.

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**, Madison, v. 51, p. 153-158, 1987.

DIAKONOV, I.; KHODAKOVSKY, I.; SCHOTT, J.; SERGEEVA, E. Thermodynamic properties of iron oxides and hydroxides. I. Surface and bulk thermodynamic properties of goethite (α – FeOOH) up to 500 K. **European Journal Mineralogy**, Stuttgart, v. 6, p. 967-983, 1994.

DUARTE, M. N.; CURI, N.; PEREZ, D. V.; KÄMPF, A. N.; CLAESSEN, M. E. C. Mineralogia, química e micromorfologia de solos de uma microbacia nos tabuleiros costeiros do Espírito Santo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, DF, v. 35, p. 1237-1250, 2000.

DICK, D. P. **Caracterização de óxidos de ferro e adsorção de fósforo na fração argila de horizontes B latossólicos.** 1986. 196 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1986.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Manual de métodos de análise de solos**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro, 1997.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. (Documentos, 5).

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 2. ed. Rio de Janeiro, 2006.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. Rio de Janeiro, 2013.

FEY, M. U.; DIXON, J. B. Rapid estimation of iron oxides in soils and clays by spectrophotometric analysis. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 17, p. 1261-1263, 1983.

FISCHER W. R.; SCHWERTMANN, U. The formation of hematite from amorphous iron(iii) hydroxide. **Clay and Clay Minerals**, Boulder, v. 23. p. 33-37, 1975.

FONTES, M. P. F.; WEED, S. B. Iron oxides in selected Brazilian Oxisols: I. Mineralogy. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 55, p. 1143-1149, 1991.

FREITAS, B. T. **Tectônica e sedimentação do Grupo Jacadigo (Neoproterozóico, MS)**. 2010. 144 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.

GESICKI, A. L. D. **Geologia da formação aquidauana (Neopaleozóico, Bacia do Paraná) na porção Centro-Norte do Estado de Mato Grosso do Sul**. 1997. 162 f. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1997.

GUALBERTO, V.; RESENDE, M.; CURI, N. Química e mineralogia de Latossolos com altos teores de ferro da Amazônia e do Planalto Central. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 11, p. 245-252, 1987.

HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrat-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of America Proceeding**, Madison, v. 31, p. 210-211, 1967.

INDA JR., A. V. **Caracterização de goethita e hematita em solos poligenéticos**. 2002. 126 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

INDA JR., A. V.; KÄMPF, A. N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro patogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, p. 1139-1147, 2003.

INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., 1986, Rio de Janeiro, **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1988.

JEANROY, E. **Diagnostic des formes du fer dans les pédogénèses tempérées**. Evaluation par les réatifs chimiques d'extraction et apports de la spectrométrie Mössbauer. 1983. 168 f. Tese (Doutorado) – Université Nancy-I, Nancy, 1983.

JEANROY, E.; RAJOT, J. L.; PILLON, P.; HERBILLON, A. J. Differential dissolution of hematite and goethite in dithionite and its implication on soil yellowing. **Geoderma**, Amsterdam, v. 50, p. 79-94, 1991.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley & Sons, 1979.

KÄMPF, A. N. Seleção de materiais para uso como substrato. In: KÄMPF, A. N.; FERMINO, M. H. (Ed.). **Substratos para plantas: a base da produção vegetal em recipientes**. Porto Alegre: Gênesis, 2000. p. 139-145.

KÄMPF, A. N.; CURI, N. Óxidos de ferro: indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, F. R.; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. p. 107-138.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Goethite and hematite in a climosequence in Southern Brazil and their application in classification of kaolinitic soils. **Geoderma**, Amsterdam, v. 29, p. 27-39, 1983.

KÄMPF, N.; RESENDE, M.; CURI, N. Iron oxides in Brazilian Oxisols. In: INTERNATIONAL SOIL CLASSIFICATION WORKSHOP, 8., 1986, Rio de Janeiro. **Proceedings...** Rio de Janeiro: EMBRAPA, 1988b. p.71-77.

LOEPPERT, R. L.; INSKEEP, W. P. Iron. In: BIGHAM, J. M. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America; American Society of Agronomy, 1996. part. 3, p. 639-664.

MARQUES JR., J. **Litocronocromossequência de solos da Região de Lavras (MG)**. 1988. 78 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura de Lavras, Lavras, 1988.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Proceedings Clays & Clay Mineral Conference**, London, v. 7, p. 317-327, 1960.

MELLO, V. F.; FONTES, N. P. F.; NOVAIS, R. F.; SINGH, B.; SCHAEFER, C. E. G. R. Características dos óxidos de ferro e alumínio de diferentes classes de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa MG, v. 25, p. 19-32, 2001.

MORAD, S. **Diagenesis of clastic sedimentary rocks**. Uppsala: Department of Mineralogy and Petrology, Institute of Geology, Uppsala University, 1991.

MOTTA, P. E. F. **Fósforo em Latossolos com diferentes mineralogias, cultivados e não cultivados**: fracionamento, sorção e disponibilidade para soja e braquiária com e sem micorriza. 1999. 157 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.

MUGGLER, C. C. **Polygenetic oxisols on tertiary surfaces, Minas Gerais, Brazil**. 1998. 186 f. Tese (Doutorado) – Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1998.

NASCIMENTO FILHO, V. F. **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios x por dispersão de energia (ED-XRF) e por reflexão total (TXRF)**. 1999. Disponível em: <<http://www.cena.usp.br/apostilas/Virgilio/CEN-5723/EDXRF-TXRF.doc>>. Acesso em: 15 set. 2016.

NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal of Soil Science**, Oxford, v.12, p. 294-306, 1961.

NUNES, W. A. G. A. **Caracterização física, química, mineralógica, micromorfológica e espectral de alguns solos da zona da mata mineira**. 1999. 135 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 1999.

OADES, J. M. The nature and distribution of iron compounds in soils. **Soils Fertility**, Wallingford, v. 26, p. 69-80, 1963.

PARFITT, R. L.; CHILDS, C. W. Estimation of forms of Fe and Al: a review, and analysis of contrasting soils by dissolution and Moessbauer methods. **Australian Journal of Soil Research**, Collingwood, v. 26, p. 121-144, 1988.

PEREIRA, F. M. **Uso da mineralogia para correlacionar sequências ferromanganesíferas nas minas do Urucum e compreender os processos mineralizadores**. 2014. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. de. **Mineralogia de solos brasileiros: interpretação e aplicações**. Lavras: Ed. UFLA, 2005.

RESENDE, M.; SANTANA, D. P. Uso das relações Ki e Kr na estimativa da mineralogia para a classificação dos Latossolos. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO DE SOLOS E INTERPRETAÇÃO DE APTIDÃO AGRÍCOLA, 3., Rio de Janeiro, 1988. **Anais...** Rio de Janeiro: EMBRAPA – SNLCS, SBCS, 1988. p. 225-232.

SCHWERTMANN, U. Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: D. Reidel, 1988. p. 203-250.

SCHWERTMANN, U. Solubility and dissolution of iron oxides. **Plant Soil**, Dordrecht, v. 130, p. 1-25, 1991.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, p. 256-261, 1994.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, A. N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of Southern and Central Brazil. **Soil Science Society of America**, Madison, v. 139, p. 344-350, 1985.

SCHWERTMANN, U.; LATHAM, M. Properties of iron oxides in some New Caledonian Oxisols. **Geoderma**, Amsterdam, v. 39, p. 105-123, 1986.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 379-438.

SINGH, B.; GILKES, R. J. Properties and distribution of iron oxides and their association with minor elements in the soils of south-western Australia. **Journal of Soil Science**, Oxford, v. 43, p. 77-98, 1992.

TOLEDO, M. C. M.; OLIVEIRA, S. M. B.; MELFI, A. J. Intemperismo e formação do solo. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Org.). **Decifrando a Terra**. reimpr. São Paulo: Oficina de Textos, 2001 [2000].

TORRENT, J.; SCHWERTMANN, U.; BARRON, V. The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite. **Clay Minerals**, London, v. 22, p. 329-337, 1987.

TROLARD, F.; BOURRIE, G.; JEANROY, E.; HERBILLON, A. J.; MARTIN, H.
Trace metals in natural iron oxides laterites: a study using selective kinetic extraction.
Geoch. Cosmochim. Acta, Oxford, v. 7, p. 1285-1297, 1995.

UNITED STATES. Department of Agriculture. **National soil survey handbook**.
NRCS, title 430-VI. [S.l.], 1984.

WALKER, T. R. Diagenetic origin of continental red beds. In: FALKE, H. (Ed.). **The Continental Permian in Central, West, and South Europe**. Dordrecht: D. Reidel Pub. Co., 1976. p. 240-282.