



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbccs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Brasil

OLIVEIRA, C. V.; KER, J. C.; CURI, N.; DUARTE, M. N.; FONTES, L. E. F.  
CARACTERIZAÇÃO DE CONCREÇÕES FERRO-MANGANOSAS DE SOLOS DE CALCÁRIO NO  
NORTE DO ESTADO DE MINAS GERAIS

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 25, núm. 3, 2001, pp. 265-274

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo  
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180218337006>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# CARACTERIZAÇÃO DE CONCREÇÕES FERRO-MANGANOSAS DE SOLOS DE CALCÁRIO NO NORTE DO ESTADO DE MINAS GERAIS<sup>(1)</sup>

C. V. OLIVEIRA<sup>(2)</sup>, J. C. KER<sup>(3)</sup>, N. CURI<sup>(4)</sup>,  
M. N. DUARTE<sup>(5†)</sup> & L. E. F. FONTES<sup>(3)</sup>

## RESUMO

As concreções ferro-manganosas, variáveis quanto ao diâmetro e formato, são comuns em solos desenvolvidos de calcário no norte de Minas Gerais. Normalmente, tendem a aumentar de tamanho com a profundidade nos Cambissolos e Vertissolos e a permanecer pequenas nos Latossolos, onde são mais lisas (menos corroidas) e mais arredondadas (lembrando chumbinho de caça). Com o objetivo de estudá-las, foram coletadas concreções (C) nos horizontes B de Latossolos Vermelhos; B e BC de Cambissolo e C de Vertissolo, agrupadas de acordo com o diâmetro médio ( $C1-\phi = 0,18$  cm;  $C2-\phi = 0,53$  cm;  $C3-\phi = 0,90$  cm;  $C4-\phi = 1,75$  cm), sendo C1 as concreções dos Latossolos e C2, C3 e C4 separações das concreções do Cambissolo e do Vertissolo. Tais concreções, após trituradas, foram caracterizadas química (extração de Fe e Mn com oxalato e DCB; ataque sulfúrico e ataque triácido) e mineralogicamente (difração de raios-X). Também foram coletadas amostras indeformadas dos solos que apresentavam concreções, as quais foram impregnadas para análise micromorfológica. A caracterização química das concreções revelou o ferro, a sílica e o manganês como os principais constituintes. Houve correlação significativa e negativa entre o diâmetro das concreções e o teor de ferro ( $r = -0,88$ ), o que concorda com a literatura, bem como maior acúmulo de ferro nas concreções de menor diâmetro. Também houve correlação positiva entre o diâmetro e o teor de sílica ( $r = 0,96$ ), fato explicado pelos teores de sílica encontrados nos solos e horizontes onde as concreções ocorrem. Para o manganês nenhuma correlação foi observada, o que

<sup>(1)</sup> Trabalho extraído da Tese de Doutorado da primeira autora, financiado pela FAPEMIG e apresentado no XXVII CBCS. Recebido para publicação em abril de 2000 e aprovado em fevereiro de 2001.

<sup>(2)</sup> Professora do Departamento de Geografia, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Av. Antônio Carlos 6627, CEP 31270-090 Belo Horizonte (MG). E-mail: cristian@igc.ufmg.br

<sup>(3)</sup> Professor do Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa – UFV. Av. P.H. Rolfs s/n, CEP 36571-000 Viçosa (MG).

<sup>(4)</sup> Professor Titular do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. CEP 37200-000 Lavras (MG).

<sup>(5)</sup> Pesquisadora do Centro Nacional de Pesquisa de Solos da EMBRAPA, Rua Jardim Botânico 1024, Jardim Botânico, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ).

**contradiz dados de literatura, que revelam normalmente aumento do teor de manganês com o diâmetro. Observou-se, ainda, nas concreções, alguns elementos traços (Ba, Co, Ni, Pb). A quantificação de elementos traços demonstrou elevadas concentrações de manganês, com valores médios 40 vezes maiores que os encontrados nos solos, valores elevados de bário (em média 20 vezes maiores que nos solos) e que tendem a acompanhar o manganês ( $r = 0,99$ ), o que também foi verificado para o Co ( $r = 0,99$ ), Ni ( $r = 0,94$ ), Pb ( $r = 0,99$ ). A difração de raios-X revelou a presença de goethita como único óxido de ferro presente. Também foi detectada a presença de quartzo, caulinita, lithiophorita e traços de minerais 2:1 (possivelmente interestratificados illita/ esmectita). A micromorfologia revelou a presença de concreções (com organização interna concêntrica) e de nódulos ferro-manganosos. Observando do centro para a periferia, as camadas concêntricas das concreções variaram do preto ao amarelo-avermelhado, evidenciando a contribuição do manganês e a possível transformação dos óxidos de ferro, talvez de hematita para goethita. Alguns fragmentos de concreções presentes nos solos encontravam-se recapeados por novos aportes de ferro, indicando que o processo de difusão e concentração do ferro continuava ativo.**

**Termos de indexação: química, mineralogia e micromorfologia de nódulos e concreções-Fe, Mn, potencial redox, elementos traços, calcário Bambuí.**

**SUMMARY: CHARACTERIZATION OF IRON-MANGANESE CONCRETIONS OF LIMESTONE-DERIVED SOILS FROM NORTHERN MINAS GERAIS**

*The occurrence of iron-manganese concretions, which vary in diameter and shape, are common in limestone-derived soils from northern Minas Gerais, Brazil. Normally, they tend to increase their size with depth in Cambisols (Inceptisols) and Vertisols, and to remain small in Latosols (Oxisols), where they are smoother and more rounded. Aiming to study them, concretions in the B horizons of Red Latosols, B and BC horizons of Cambisols and C horizons of Vertisols were collected and grouped according to their average diameter (C1-f = 0.18 cm; C2-f = 0.53 cm; C3-f = 0.90 cm; C4-f = 1.75 cm). C1 are concretions of Latosols and C2, C3, C4 groups of concretions of Cambisol and Vertisol; after being grinded, they were chemically (Fe and Mn extracted by oxalate and dithionite (CBD); sulfuric acid digestion and triacid acid digestion) and mineralogically (X-ray diffraction) analyzed. Undisturbed samples of soils that had concretions were collected and impregnated for micromorphological analyses. The chemical characterization of concretions revealed that Fe, Si, and Mn are the main components. There was a significant and negative correlation between the concretions' diameter and iron amount ( $r = -0.88$ ), which agrees with the literature and indicates higher Fe accumulation in smaller diameter concretions. Also, there was a significant and positive correlation between the concretions' diameter and silica content ( $r = 0.96$ ), explained by different silica contents of soils and horizons where the concretions occurred. For Mn, no correlation was found, which is not in agreement with the literature, which commonly postulates that, as the diameter increases, there is an increment of Mn amount. The quantification of trace elements showed, - besides the elevated Mn amounts, with average values 40 times higher than those found in soils - elevated Ba values (in average 20 times higher than those found in soils) which tend to follow that of Mn ( $r = 0.99$ ), which was also verified for Co ( $r = 0.99$ ), Ni ( $r = 0.94$ ) and Pb ( $r = 0.99$ ). X-ray diffraction revealed goethite as the sole iron oxide mineral. Quartz, caulinite, lithiophorite and trace of 2:1 minerals (probably illite/smectite interstratified) were also detected. Micromorphological analyses revealed the presence of true concretions (having concentric internal organization) and iron-manganese nodules. From the center to the borders, the concentric layers of concretions varied from black to reddish-yellow colors, suggesting Mn contribution and possible transformation of Fe-oxides, possibly hematite to goethite. Some fragments of concretions present in soils are cloaked by new Fe additions, indicating that the process of Fe diffusion and concentration is still active.*

*Index terms: Fe, Mn nodules and concretions chemistry, mineralogy and micromorphology, redox potential, trace elements, Bambuí limestone.*

## INTRODUÇÃO

O ferro e o manganês são elementos comuns nos solos e essenciais ao desenvolvimento das plantas. Depois do nitrogênio, são os elementos mais sensíveis às variações das condições redox (Khan & Fenton, 1996), quando, em condições redutoras (drenagem mais restrita), tornam-se mais solúveis e, portanto, mais móveis, tendendo a acumular-se na forma de mosqueados, nódulos e, ou, concreções (Schwertmann & Fanning, 1976).

Como a redução é um processo microbiológico, acumulações de ferro e, ou, manganês em sistemas naturais têm sido explicadas por variações de potencial de oxirredução (Eh), pH e atividade microbiana (Sanz et al., 1996).

Presentes na forma reduzida, os íons  $Fe^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  são solúveis e passam a movimentar-se facilmente no sistema; parte destes íons é perdida junto à solução do solo via lixiviação, mas parte deles reprecipita na forma de óxidos, em locais onde a oxigenação é maior, ou no solo como um todo, quando as condições passam de redutoras a oxidantes. A continuidade desta precipitação leva à formação das concreções.

As concreções formadas em solos não são iguais, pois elas diferem quanto à forma, tamanho, cor, composição, etc. Diferenças marcantes podem existir no teor e na distribuição de Fe e Mn entre concreções, mesmo dentro de um perfil de solo (Schwertmann & Fanning, 1976).

O teor de manganês é, de forma geral, diretamente relacionado com o tamanho da concreção (Phillippe et al., 1972; Schwertmann & Fanning, 1976; Uzochukwu & Dixon, 1986; Sullivan & Koppi, 1992; Khan & Fenton, 1996; White & Dixon, 1996; Sanz et al., 1996), enquanto o de ferro é inversamente relacionado com o tamanho, mas de forma menos consistente. Como exemplo, pode-se citar o estudo de nódulos de ferro e manganês em ambientes semi-áridos, realizado por Sanz et al. (1996), que não encontraram relação entre o tamanho dos nódulos e o teor de ferro.

Zhang & Karathanasis (1997), analisando concreções de ferro e manganês em Alfissolos dos EUA, revelaram que tanto o teor de manganês quanto o de ferro foram maiores com o aumento do tamanho das concreções. Quanto à profundidade, parece ocorrer, consistentemente, aumento do teor de ferro e manganês, quando se aumenta a profundidade de ocorrência da concreção no perfil do solo (Phillippe et al., 1972).

Além do ferro e do manganês, outros elementos também estão presentes nas concreções; normalmente, estes elementos são geoquimicamente afins a esses componentes das concreções. Minerais pesados são seletivamente fixados pelos óxidos de Mn presentes nas concreções, principalmente pela sua carga superficial negativa (McKenzie, 1981;

White & Dixon, 1996). Uzochukwu & Dixon (1986) observaram que a caracterização química de concreções revelou que o teor de Mn observado foi similar em magnitude ao teor de ferro. Elementos traços, como Zn, Cu, Ba e Li, eram geralmente muito mais abundantes nas concreções em comparação com a matriz do solo.

Normalmente, percebe-se a presença de goethita, quartzo e de óxidos de manganês variáveis (lithiophorita - Soares, 1980; birnessita e lithiophorita - Tokashiki et al., 1986; birnessita e vernadita - Sanz et al., 1996). No entanto, alguns autores, trabalhando com concreções, observaram ausência de óxidos de manganês, apesar do alto teor deste elemento (Singh & Gilkes, 1996; Zhang & Karathanasis, 1997). Segundo Ross Jr. et al. (1976), isso pode ser explicado pela presença de compostos de manganês de baixa cristalinidade ou de cristais finamente divididos ou pouco evoluídos e, por isso, amorfos aos raios-X.

As concreções ferro-manganosas, variáveis quanto ao diâmetro e formato, são comuns em solos desenvolvidos de calcário no norte de Minas Gerais. Normalmente, tendem a aumentar de tamanho com a profundidade nos Cambissolos e Vertissolos e a permanecer pequenas nos Latossolos, onde são mais lisas (menos corroídas) e mais arredondadas (lembra chumbinho de caça). Considerando a inexistência de informações, este trabalho teve por objetivo caracterizar química, mineralógica e micromorfologicamente as concreções presentes nestes solos.

## MATERIAL E MÉTODOS

As concreções estudadas foram coletadas no horizonte B e BC de Cambissolo Háplico Ta eutrófico, horizonte Cv de Vertissolo Cromado Carbonático típico, e horizonte Bw de Latossolo Vermelho eutrófico típico e Latossolo Vermelho distrófico típico (EMBRAPA, 1999), localizados entre o município de Jaíba e a sede do Distrito Agroindustrial do Jaíba em Mocambinho, norte de Minas Gerais, entre os paralelos  $15^{\circ} 07'$  e  $15^{\circ} 22'$  de latitude sul e os meridianos  $43^{\circ} 45'$  e  $43^{\circ} 58'$  a oeste de Greenwich, onde a ocorrência de concreções ferro-manganosas variáveis quanto ao diâmetro e formato são comuns.

Normalmente, nos Latossolos, as concreções são pequenas, lisas (menos corroídas) e arredondadas, lembrando chumbinho de caça, sendo bem distribuídas em todo o perfil. No Cambissolo e Vertissolo, são mais rugosas (mais corroídas), maiores que as observadas nos Latossolos e aumentam de tamanho em profundidade.

Depois de coletadas, as concreções foram divididas em quatro grupos de acordo com o diâmetro médio ( $C1-\phi = 0,18$  cm;  $C2-\phi = 0,53$  cm;  $C3-\phi = 0,90$  cm;  $C4-\phi = 1,75$  cm), arbitrado conforme o domínio de cada classe,

a fim de se obter um valor numérico para análise estatística: sendo C1 - as concreções dos Latossolos e C2, C3 e C4 referentes às separações feitas em função do diâmetro, das concreções do Cambissolo e Vertissolo.

As concreções foram trituradas e submetidas às seguintes análises químicas: (a) ataque sulfúrico para quantificação de sílica, alumínio, ferro, fósforo, titânio, potássio e manganês - EMBRAPA, 1997); (b) análise química total - realizada pelo ataque triácido (fluorídrico (HF), perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) e clorídrico (HCl)), quando duplicatas de 0,5 g das amostras das concreções trituradas foram transferidas para bêqueres de teflon e nelas foram adicionados 10 ml de HF, 5 ml de HCl e 2,5 ml de  $\text{HClO}_4$  concentrados. Em seguida, as amostras foram aquecidas em banho-de-areia até à saída de vapores de  $\text{HClO}_4$ . Após resfriamento, foram adicionados mais 10 ml de HF e 5 ml de HCl, com posterior aquecimento até secura completa, e, em seguida, mais 2,5 ml de HCl e, novamente, aqueceu-se até secura completa, seguida de adição de 5 ml de HCl com ligeiro aquecimento, para dissolução dos sais, transferindo-se o extrato para balão de 100 ml. Os elementos maiores (Al, Fe, P, Ti, K, Ca, Mg, Na) e menores (traços - Mn, Ni, Cr, Co, Zn, Mo, Cu, Pb, Cd) foram determinados por leitura em espectômetro de emissão atômica (plasma). O silício (Si) foi determinado por diferença, descontando-se a perda ao fogo (amostra calcinada a 1.100°C por uma hora) e o teor dos outros elementos, segundo método adotado no laboratório de análises do CPMTC-IGC-UFMG. Amostras de TFSA de horizontes selecionados dos solos de onde foram retiradas as concreções, também foram submetidas ao ataque triácido.

Além das análises mencionadas, foi utilizada a determinação dos teores de ferro e manganês extraídos com DCB (Mehra & Jackson, 1960) e oxalato ácido de amônio (McKeague & Day, 1966), por absorção atômica. Após a obtenção dos dados a partir de três repetições de cada análise, foi feito tratamento estatístico (correlação linear simples).

A análise mineralógica consistiu na difração de raios-X das amostras trituradas após tratadas com  $\text{NaOH}$  5 mol  $\text{L}^{-1}$  (Kämpf & Schwertmann (1982), para concentração dos óxidos e melhor visualização

dos picos característicos. As amostras foram montadas em lâminas escavadas (sem orientação) e irradiadas de 20 a 80° 2θ, em difratômetro de raios-X (Rigaku Geigerflex), com tubo de cobre e monocromador de grafite. Também foi realizada difração de raios-X das amostras trituradas, após desferrificação com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Mehra & Jackson, 1960).

A caracterização micromorfológica consistiu da observação de amostras indeformadas dos solos que continham concreções, as quais, após secas em estufa, foram impregnadas com uma mistura de 740 ml de resina poliéster (POLYLITE T-208), 260 ml de estireno, 37 gotas de catalisador e seis gotas de pigmento ultravioleta para um volume final de 1 litro. Após secagem à temperatura ambiente, as amostras foram cortadas, sendo confeccionadas lâminas finas de 6 x 2 cm, no CPMTC-IGC-UFMG, as quais foram descritas no Laboratório de Solos do Centro Nacional de Pesquisa de Solos (CNPS-EMBRAPA), em um fotomicroscópio III petrográfico Zeiss, usando as terminologias sugeridas por Brewer (1976).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

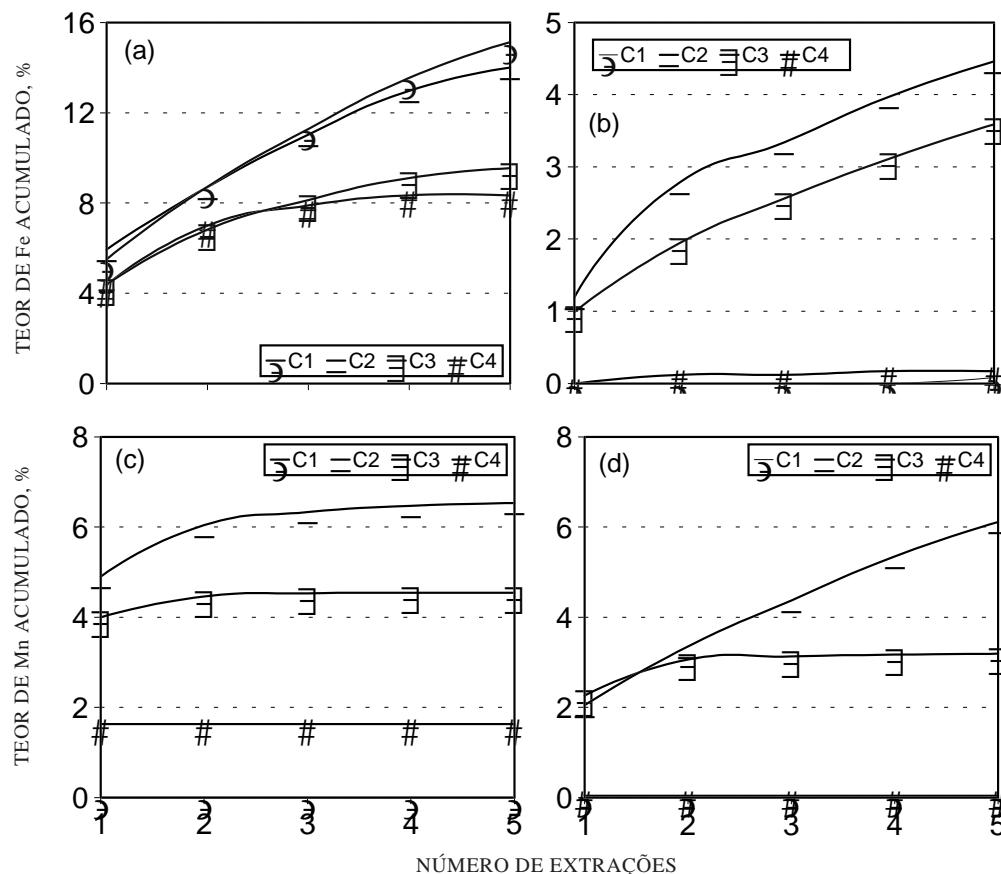
### Cor e análises químicas das concreções

A cor das concreções, após trituradas (Quadro 1), encontra-se dentro dos matizes 7,5YR e 10YR, o que indica o predomínio da goethita em relação à hematita, fato comprovado pela difração de raios-X. Os baixos valores de croma das concreções 2 e 3 (Quadro 1) podem estar associados à presença de manganês, que impinge uma coloração mais escura (McKenzie, 1989), o que condiz com os maiores teores deste elemento observados nestas concreções.

A extração de ferro com DCB revelou a presença de óxidos bastante resistentes à redução nas concreções, pois, após cinco extrações sucessivas, ainda se tem presença do elemento no extrato (Figura 1a).

**Quadro 1. Diâmetro médio, limites e cor Munsell das concreções trituradas**

Concreção	Diâmetro médio	Diâmetro limite	Cor
cm			
C1	0,18	0,10 - 0,25	7,5YR 4/6 (bruno forte)
C2	0,53	0,40 - 0,70	10YR 3/3 (bruno-escuro)
C3	0,90	0,75 - 1,10	10YR 4/3 (bruno)
C4	1,77	1,60 - 2,00	10YR 5/6 (bruno-amarelado)



**Figura 1. Curva dos teores de ferro e manganês resultantes de extrações sucessivas com DCB e oxalato das concreções de ferro e manganês. (a) Fe-DCB; (b) Fe-oxalato; (c) Mn-DCB; (d) Mn-oxalato.**

Observou-se uma relação inversa entre o diâmetro das concreções e as concentrações de ferro extraídas pelo DCB ( $r = -0,92$ , a 5%), fato também constatado pelos resultados do ataque sulfúrico e triácido (Quadro 2), com coeficientes de correlação negativos e significativos a 5% ( $r = -0,95$  no ataque sulfúrico;  $r = -0,90$  no ataque triácido). Estas constatações concordam com dados da literatura, em que é apregoada correlação inversa entre tamanho de concreções e teor de ferro (Phillippe et al., 1972; Schwertmann & Fanning, 1976; Uzochukwu & Dixon, 1986; Sullivan & Koppi, 1992; Khan & Fenton, 1996; White & Dixon, 1996). A mesma tendência não foi confirmada na extração com oxalato (Figura 1b), o que pode ser explicado pela menor eficiência deste em extraír formas mais cristalinas, não resultando em teores que acompanhem aqueles de extratores mais eficientes.

A relação Feo/Fed, determinada com os resultados da primeira extração com os dois extratores, foi baixa para todas as concreções, indicando presença de pequenas quantidades de minerais de pior cristalinidade, como a ferridrita, fato também observado por Ramanaidou et al. (1996) e por Singh & Gilkes (1996).

A quantificação dos elementos pelo ataque sulfúrico e pelo ataque triácido (Quadro 2) revelou que as concreções contêm teores elevados de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , sendo o teor de ferro das concreções, em média, quatro vezes maior em relação à média encontrada nos solos.

Quanto à sílica, houve correlação positiva entre o diâmetro e o teor de  $\text{SiO}_2$  ( $r = 0,96$  no ataque sulfúrico;  $r = 0,98$  no ataque triácido). Essa constatação foi diferente dos resultados de Zhang & Karathanasis (1997) sobre concreções de ferro e manganês em Alfissolos dos EUA, onde o teor de  $\text{SiO}_2$  foi inversamente proporcional ao tamanho. Possivelmente, isso se deve, primeiramente, aos solos de onde se originaram as concreções, pois o teor de sílica é bem maior no Cambissolo e no Vertissolo, (onde estão as concreções maiores - C2, C3 e C4) do que nos Latossolos (C1) (Quadro 3). Além disso, a análise micromorfológica dos solos (Oliveira et al., 2000) revelou migração de sílica e acumulação em profundidade, no Cambissolo e Vertissolo, o que é condizente com as condições de pH do meio. Observa-se, ainda, que nas concreções também se concentram outros macroelementos, além da sílica e do ferro (Quadro 2).

**Quadro 2. Teores de macroelementos resultantes do ataque sulfúrico (S) e do ataque triácido (T) das concreções (C) de ferro e manganês**

Identificação	C1	C2	C3	C4
dag kg <sup>-1</sup>				
SiO <sub>2</sub>				
S	14,34	18,69	20,19	23,77
T	24,37	35,67	37,38	52,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
S	18,30	16,85	20,08	20,29
T	14,22	13,51	13,15	17,05
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
S	55,73	31,87	34,89	14,10
T	44,41	24,95	22,47	12,84
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
S	0,07	0,06	0,09	0,10
T	0,08	0,06	0,05	0,05
TiO <sub>2</sub>				
S	0,86	0,71	0,93	0,73
T	0,80	0,83	0,74	1,40
K <sub>2</sub> O				
S	0,03	0,44	0,53	0,68
T	0,04	0,50	0,61	0,68
CaO				
S	0,29	0,60	0,84	0,31
T	0,14	0,52	0,66	0,17
MgO				
S	0,48	0,69	0,78	0,30
T	0,12	0,21	0,23	0,26
Na <sub>2</sub> O				
S	0,02	0,02	0,03	0,10
T	0,07	0,08	0,07	0,06

Para o manganês, não foi constatada correlação entre o teor do elemento extraído pelo DCB (Figura 1c) e pelo oxalato (Figura 1d), em relação ao diâmetro. Isto é contraditório no que se refere às informações de literatura, em que, normalmente, se observam teores crescentes deste elemento com o diâmetro (Phillippe et al., 1972; Schwertmann & Fanning, 1976; Uzochukwu & Dixon, 1986; Sullivan & Koppi, 1992; Khan & Fenton, 1996; White & Dixon, 1996; Sanz et al., 1996). O mesmo foi constatado para os resultados de ataque sulfúrico e de ataque triácido (Quadro 4). É provável que isso se deva às variações do potencial redox, pois, segundo Phillippe et al., 1972 e White & Dixon, 1996, quando a modificação do potencial redox ocorre de forma brusca, é comum que as concreções englobem parte da matriz do solo, causando uma diluição relativa daqueles elementos que tendem a predominar, como o caso do Mn. Neste aspecto, pode-se observar (Quadro 4) que há uma tendência do aumento do teor de manganês com o

tamanho, considerando as concreções C1, C2 e C3, ou seja, apenas a C4, sujeita a maiores variações do potencial redox por causa de sua localização (ocorre nos horizontes mais profundos e, consequentemente, mais sujeitos a variações de Eh), foge a essa tendência.

A quantificação de elementos traços (Quadro 4) demonstrou, também, que, além do ferro e da sílica, o manganês representa parte importante na constituição das concreções, com valores médios 40 vezes maiores que os encontrados nos solos (Quadros 3 e 4). Vale destacar os valores elevados de outros elementos que tendem a acompanhar o manganês, como o Co ( $r = 0,99$ ), Ni ( $r = 0,94$ ) e Pb ( $r = 0,99$ ). Isso pode ser explicado pela fixação seletiva de alguns minerais pesados pelos óxidos de Mn, principalmente pela sua carga superficial negativa (McKenzie, 1981; White & Dixon, 1996).

Correlações significativas foram também encontradas entre os teores de ferro e os de Cu ( $r = 0,99$ ), Zn ( $r = 0,99$ ), Cr ( $r = 0,99$ ), fato explicado pela forte afinidade geoquímica entre estes elementos (Srivastava & Gupta, 1996).

### Mineralogia e micromorfologia

Conforme indicado pela cor, a difração de raios-X das amostras tratadas com NaOH das concreções (Figura 2) revelou presença de goethita, como o óxido de ferro predominante, o que concorda com vários resultados de literatura (Tokashiki et al., 1986; Sanz et al., 1996; Zhang & Karathanasis, 1997). Isso pode ser devido ao ambiente mais hidromórfico que favorece a goethita, dificultando a formação da ferridrita, necessário precursor da hematita. Também foi detectada presença de lithiophorita como o único óxido de manganês e de quartzo. Nas amostras desferrificadas, constatou-se existência de caulinita, quartzo e traços de minerais 2:1 (provavelmente interestratificados ilita/esmectita) (Figura 3).

A micromorfologia revelou a presença de concreções, ou seja, estruturas com organização interna concêntrica, bem como de nódulos de ferro e manganês, os quais têm organização interna ou fábrica indiferenciada (Brewer, 1976) (Figuras 4a,b). Observando do centro para a periferia, as camadas concêntricas das concreções variam do preto ao amarelo-avermelhado, mostrando a contribuição do manganês e os diferentes graus de hidratação do óxido de ferro.

Alguns fragmentos de concreções presentes no Cambissolo e no Vertissolo encontram-se recapeados por novos aportes de ferro (Figura 4c), indicando que o processo de difusão e concentração do ferro continua ativo, o que já era esperado em decorrência do ambiente em que estes solos se encontram, ainda sujeito a variações do potencial redox. Isso concorda com a afirmação de White & Dixon (1996) de que, comparando a matrix do solo e as concreções, as

**Quadro 3. Teores de elementos resultantes do ataque triácido de horizontes selecionados dos solos de onde foram retiradas as concreções de ferro e manganês**

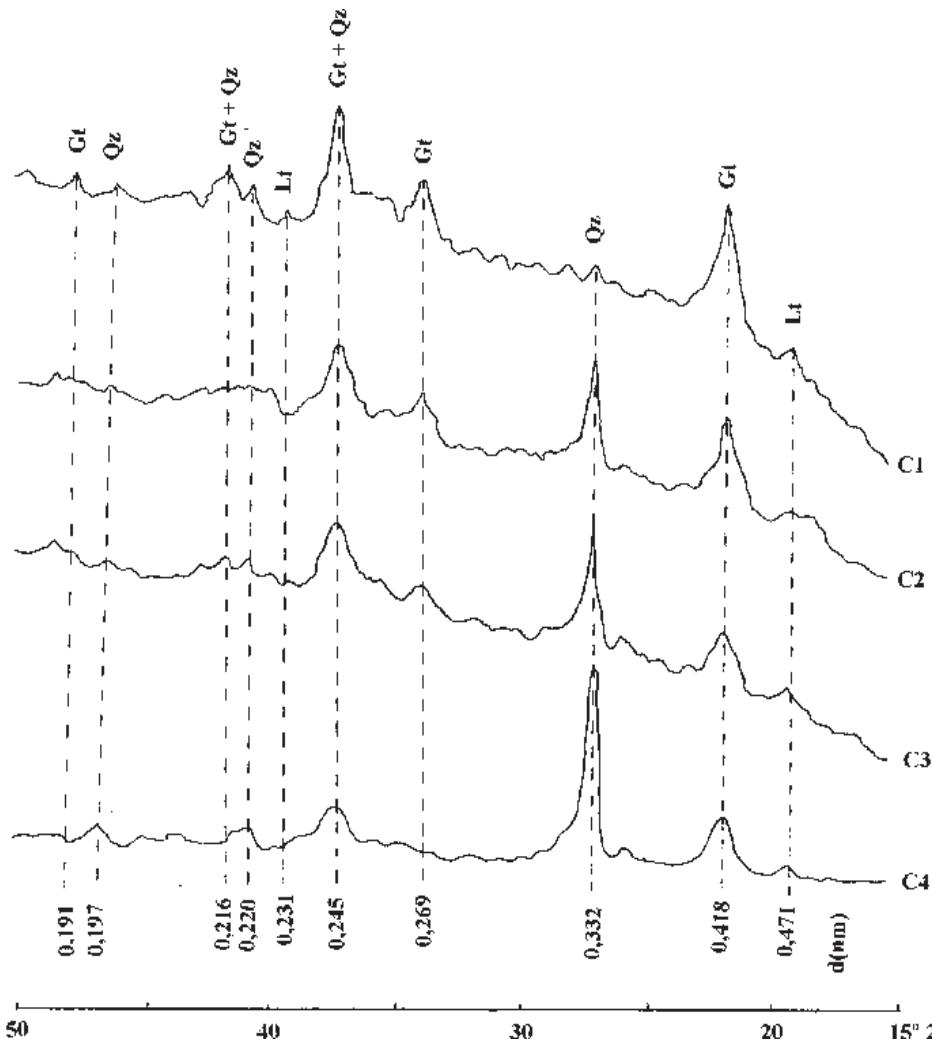
Horizonte	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O
dag kg <sup>-1</sup>						
Cv2	46,23	22,75	10,23	0,02	1,41	1,23
Vertissolo Cromado carbonático típico						
Bi2	58,69	17,29	9,58	0,02	1,01	0,94
BCv	56,82	15,96	11,62	0,02	1,01	0,95
Cambissolo Háplico Ta eutrófico						
Bw2	53,45	21,27	10,90	< 0,01	0,84	1,30
Latossolo Vermelho eutrófico típico						
Bw2	52,16	22,44	11,65	< 0,01	1,01	1,56
Latossolo Vermelho distrófico típico						
CaO						
MgO						
Na <sub>2</sub> O						
Mn						
Ni						
Cr						
dag kg <sup>-1</sup>						
mg kg <sup>-1</sup>						
Cv2	1,60	0,57	0,07	1.088	54	102
Vertissolo Cromado carbonático típico						
Bi2	0,35	0,43	0,06	728	41	96
BCv	0,59	0,43	0,08	1.924	54	95
Cambissolo Háplico Ta eutrófico						
Bw2	0,33	0,48	0,06	1.478	70	154
Latossolo Vermelho eutrófico típico						
Bw2	0,03	0,57	0,08	1.023	66	182
Latossolo Vermelho distrófico típico						
Co						
Zn						
Mo						
Cu						
Pb						
Cd						
mg kg <sup>-1</sup>						
Vertissolo Cromado carbonático típico						
Cv2	36	45	217	38	38	2
Cambissolo Háplico Ta eutrófico						
Bi2	27	33	158	37	-	1
BCv	41	36	149	30	44	2
Latossolo Vermelho eutrófico típico						
Bw2	59	34	197	35	74	2
Latossolo Vermelho distrófico típico						
Bw2	37	33	193	39	46	2

últimas funcionam como centro de alto potencial redox dentro de uma matrix redutora. Esta diferença de potencial entre a matrix e as concreções leva a um gradiente de concentração, fazendo com que as formas de Fe e Mn reduzidas movimentem-se em direção às concreções onde serão precipitadas na forma de óxido, o que é chamado de mecanismo de auto-oxidação.

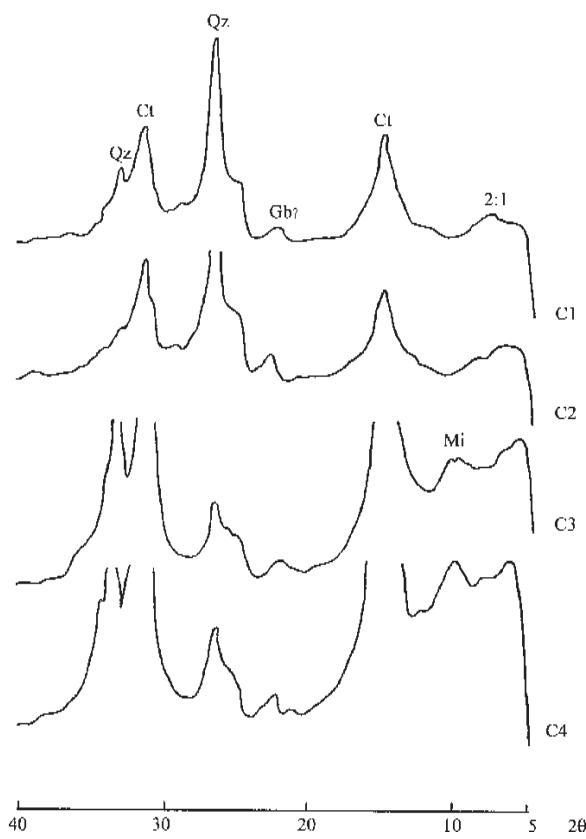
Segundo estes mesmos autores, as concreções, graças à sua baixa porosidade, apresentam resistência à redução, mantendo-se estáveis; no entanto, tal resistência apresenta certos limites, ou seja, se as condições se mantiverem redutoras, com o tempo alcançar-se-á um potencial para reduzir o Mn e, posteriormente, o Fe.

**Quadro 4. Teores de elementos traços resultantes do ataque sulfúrico (S) e do ataque triácido (T) das concreções de ferro e manganês**

Identificação	Mn		Ni	Cr	Co
	S	T			
mg kg <sup>-1</sup>					
C1	3.134	4.120	63	201	72
C2	38.888	50.370	123	106	317
C3	39.894	52.050	156	83	296
C4	1.770	12.830	54	103	120
Zn		Mo	Cu	Pb	Cd
T					
C1	57	141	129	135	30
C2	49	144	90	839	14
C3	46	152	61	870	13
C4	46	176	66	210	5



**Figura 2. Difratogramas de raios-X das concreções de ferro e manganês trituradas, após concentração de óxidos de ferro (Gt - goethita; Qz - quartzo; Lt - lithiophorita).**



**Figura 3.** Difratogramas de raios-X das concreções desferrificadas de ferro e manganês trituradas e tratadas com ditionito - citrato - bicarbonato de sódio (Ct - caulinita; Qz - quartzo; Gb - gibbsita; Mi - mica e Es - Esmectita).

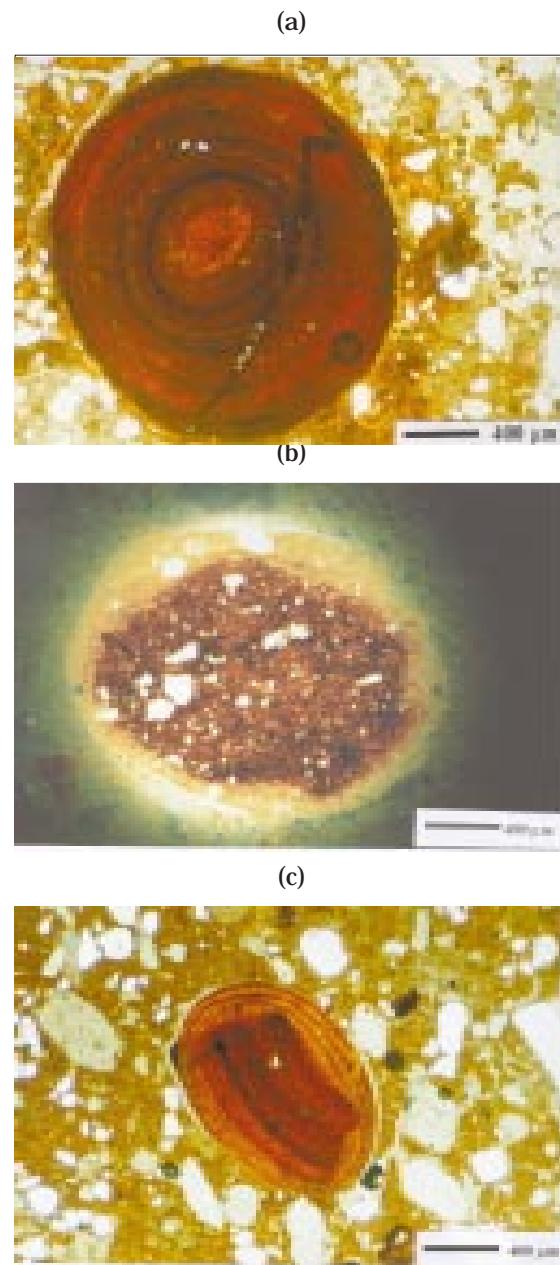
## CONCLUSÕES

1. As concreções mostraram-se bastante variáveis, tanto em relação ao tamanho como em relação à composição química e à micromorfologia, refletindo diferenças de ambiente de formação, tanto dos solos quanto dos horizontes onde se encontram, principalmente no que se refere ao potencial redox.

2. Mineralogicamente, a goethita, a lithiophorita, a caulinita e o quartzo foram os principais constituintes revelados pela difratometria de raios-X, não apresentando grandes diferenças entre as concreções.

3. A caracterização química das concreções revelou o ferro, a sílica e o manganês como os principais constituintes. Houve correlação significativa e negativa entre o diâmetro das concreções e o teor de ferro, e positiva com o teor de sílica. Para o manganês nenhuma correlação foi observada, o que contradiz dados de literatura.

4. A micromorfologia revelou a existência de concreções e de nódulos. Além disso, no Cambissolo



**Figura 4.** Concreção observada no horizonte BC2 do Cambissolo. Observa-se o aporte de ferro ao redor da estrutura (A), nódulo sesquioxídico do Bi3 do Cambissolo, onde se observam diferentes graus de hidratação dos óxidos de ferro (B), concreção ferro-manganosa da camada de 15-30 cm de um Latossolo Vermelho. Observa-se que a estrutura é constituída por fragmento de concreção recapado por concentrações Fe/Mn posteriores (C).

e no Vertissolo, estas concreções estão recapeadas por novos aportes de ferro, indicando que o processo está em atividade.

## LITERATURA CITADA

- BREWER, R. Fabric and mineral analysis of soils. New York, Robert Krieger, 1976. 482p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema brasileiro de classificação de solos. Brasília, 1999. 412p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1997. 212p.
- GERMANIQUE, J.C. Major, trace and rare-earth elements in fourteen GSJ references samples. Determinations by X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Geost. News*, 18:91-100, 1994.
- HALLETT, R.B. & KYLE, P.R. XRF and INAA determinations of major and trace elements in geological survey of Japan igneous and sedimentary rock standards. *Geost. News*, 17:127-133, 1993.
- HARDEN, J.W.; TAYLOR, E.M.; McFADDEN, L.D. & REHEIS, M.C. Calcic, gypsic and siliceous soil chronosequences in arid and semiarid environments. In: NETTLETON, W.D., ed. Occurrence, characteristics and genesis of carbonate, gypsum and silica accumulations in soils. Madison, Soil Science Society of America, 1991. p.1-16. (Special Publication, 26)
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- KHAN, F.A. & FENTON, T.E. Secondary iron and manganese distributions and aquic conditions in a Mollisol catena of central Iowa. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:546-551, 1996.
- McKEAGUE, J.A. & DAY, J.H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soil. *Can. J. Soil Sci.*, 46:13-22, 1966.
- McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hidroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.439-466.
- McKENZIE, R.M. The surface charge on manganese dioxides. *Aust. J. Soil. Res.*, 19:41-50, 1981.
- MEHRA, J.P. & JACKSON, M.L. Iron oxides removal from soils and clays by a ditionite-citrate-bicarbonate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- OLIVEIRA, C.V.; KER, J.C.; DUARTE, M.N.; CURI, N. & FONTES, L.E.F. Atributos micromorfológicos de solos do Projeto Jaíba, norte de Minas Gerais. *R. Bras. Ci. Solo*, 24:117-128, 2000.
- PHILLIPPE, W.R.; BLEVINS, R.L.; BARNHISEL, R.I. & BAILEY, H.H. Distribution of concretions from selected soils of the inner bluegrass region of Kentucky. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36:171-173, 1972.
- RAMANAIODU, E.; NAHON, D.; DECARREAU, A. & MELFI, A.J. Hematite and goethite from duricrusts developed by lateritic chemical weathering of precambrian banded iron formations, Minas Gerais, Brazil. *Clays Clay Miner.*, 44:22-31, 1996.
- ROSS Jr., S.J.; FRANZMEIER, D.P. & ROTH, C.B. Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:137-143, 1976.
- SANZ, A.; GARCIA-GONZÁLEZ, M.T.; VIZCAYNO, C. & RODRIGUES, R. Iron-manganese nodules in a semi-arid environment. *Aust. J. Soil Res.*, 34:623-634, 1996.
- SCHWERTMANN, U. & FANNING, D.S. Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in Loess in Bavaria. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40:731-738, 1976.
- SINGH, B. & GILKES, R.J. Nature and properties of iron rich globules and mottles from some south-west Australian soils. *Geoderma*, 71:95-120, 1996.
- SOARES, M.F. Caracterização química e mineralógica de concreções ferruginosas de alguns solos brasileiros. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1980. 62p. (Tese de Mestrado)
- SRIVASTAVA, P.C. & GUPTA, U.C. Trace elements in crop production. *Science*, 1996. 356p.
- SULLIVAN, L.A. & KOPPI, A.J. Manganese oxide accumulations associated with some soils structural pores. I. Morphology, composition and genesis. *Aust. J. Soil. Res.*, 30:409-427, 1992.
- TOKASHIKI, Y.; DIXON, J.B. & GOLDEN, D.C. Manganese oxide analysis in soils by combined X-ray diffraction and selective dissolution methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1079-1084, 1986.
- UZOCHEUKWU, G.A. & DIXON, J.B. Manganese oxide minerals in nodules of two soils of Texas and Alabama. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50:1358-1363, 1986.
- WHITE, G.N. & DIXON, J.B. Iron and manganese distribution in nodules from a young Texas vertisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60:1254-1262, 1996.
- ZHANG, M. & KARATHANASIS, A.D. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky alfisols with perched water tables. *Clays Clay Miner.*, 45:428-439, 1997.