



Revista Brasileira de Ciência do Solo

ISSN: 0100-0683

revista@sbccs.org.br

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Brasil

de Carvalho Filho, Amaury; Curi, Nilton; Granate de Sá e Melo Marques, João José; Shinzato, Edgard;
França de Freitas, Diego Antonio; Alvarenga de Jesus, Elen; Toujaguez La Rosa Massahud, Regla

Óxidos de manganês em solos do quadrilátero ferrífero (MG)

Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 35, núm. 3, junio, 2011, pp. 793-804

Sociedade Brasileira de Ciência do Solo
Viçosa, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=180219357015>

- ▶ 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

Comissão 2.3 - Mineralogia do solo

ÓXIDOS DE MANGANÊS EM SOLOS DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO (MG)⁽¹⁾

Amaury de Carvalho Filho⁽²⁾, Nilton Curi⁽³⁾, João José Granate de Sá e Melo Marques⁽³⁾, Edgard Shinzato⁽⁴⁾, Diego Antonio França de Freitas⁽⁵⁾, Elen Alvarenga de Jesus⁽⁵⁾ & Regla Toujaguez La Rosa Massahud⁽⁶⁾

RESUMO

A mineralogia dos óxidos de Mn é muito variada e complexa, devido ao grande número de minerais e ao conhecimento inexato de algumas de suas estruturas. Devido à escassez de trabalhos que tratam especificamente de óxidos de Mn em solos brasileiros e seu conteúdo muito elevado em alguns solos do Quadrilátero Ferrífero (MG), este estudo objetivou caracterizar a química e a mineralogia desses óxidos nos solos dessa região, estratificando-os conforme os materiais de origem e posições na paisagem. O trabalho foi desenvolvido em uma área representativa do Quadrilátero Ferrífero, referente à Área de Proteção Ambiental da Região Metropolitana de Belo Horizonte – APA Sul RMBH, com extensão de 1.625,32 km²; a amostragem foi direcionada para a caracterização de solos com elevado teor de Mn, relacionados a três materiais de origem distintos: itabiritos, dolomitos ferruginosos e serpentinitos, tendo sido incluídos ainda alguns solos provenientes de outros materiais de origem, dentro do Quadrilátero. Alguns solos do Quadrilátero Ferrífero possuem teores de Mn na fração terra fina extraordinariamente elevados, principalmente aqueles relacionados aos dolomitos ferruginosos da Formação Gandarela. Foram identificados diversos minerais de Mn na fração argila dos solos, sem quaisquer pré-tratamentos de concentração, representados por todoroquita, litioforita e, ainda, pirolusita. A influência do material de origem no contexto deste estudo foi superior àquela da posição na paisagem e grau de intemperismo de solos ricos em Mn.

Termos de indexação: caracterização química, mineralogia, todoroquita, litioforita, pirolusita, solos ricos em Mn.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Doutorado do primeiro autor. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Recebido para publicação em janeiro de 2010 e aprovado em fevereiro de 2011.

⁽²⁾ Pesquisador da Embrapa Solos - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Rua Jardim Botânico 1024, CEP 22460-000 Rio de Janeiro (RJ). Email: amauryc@cnps.embrapa.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. Caixa Postal 3037, CEP 37200-000 Lavras (MG) E-mail: niltcuri@dcs.ufla.br, jmarques@dcs.ufla.br

⁽⁴⁾ Pesquisador da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Av. Pasteur 404 – DEGET, Urca, CEP 22290-040 Rio de Janeiro (RJ). E-mail: shinzato@rj.cprm.gov.br

⁽⁵⁾ Doutorando do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. E-mails: diego_ufla@yahoo.com.br; elenalvarenga@yahoo.com.br

⁽⁶⁾ Pós-Doutoranda do Departamento de Ciência do Solo, UFLA. E-mail: toujague@yahoo.com

SUMMARY: MANGANESE OXIDES AN IRON ORE PROVINCE SOILS, MINAS GERAIS, BRAZIL

The mineralogy of Mn oxides is highly variable and complex, since the number of minerals is large and the knowledge of their structures imprecise. In view of the scarcity of specific papers on Mn oxides in Brazilian soils and their unusually high contents in some soils of one of the Iron Ore Province (IOP) of Minas Gerais State, this study aimed to characterize the chemistry and mineralogy of these oxides in the soils of this region, stratifying them according to the parent material and landscape position. The study was conducted in a representative area of the IOP, in an area of environmental protection of Belo Horizonte city (APA Sul RMBH), with 1,625.32 km². Soils with high Mn contents of three distinct parent materials were sampled and characterized: itabirites, ferruginous dolomites and serpentinites, as well as some soils derived from other parent materials within the IOP. Some IOP soils have extraordinarily high Mn contents in the fine earth fraction, mainly soils derived from the ferruginous dolomites of the Gandarela Formation. Diverse manganese oxides were identified in the soils clay fraction, without concentration pretreatments, represented by todorokite, lithiophorite and pyrolusite. The influence of the parent material on the chemistry and mineralogy of Mn oxides was stronger than of the landscape position and weathering degree of Mn-rich soils.

Index terms: chemical characterization; mineralogy; todorokite; lithiophorite; pyrolusite, Mn-rich soils.

INTRODUÇÃO

O Mn encontra-se na natureza combinado com outros elementos, formando minerais – na sua maioria, óxidos. Os óxidos de Mn geralmente ocorrem em pequena proporção nos solos, porém possuem significativa influência em suas propriedades químicas e apresentam elevada capacidade de sorção de metais pesados, podendo acumular grande quantidade desses elementos. O Mn é um micronutriente necessário para o crescimento e o desenvolvimento das plantas; perdas significativas na produção de plantas cultivadas são detectadas em ambientes com deficiência ou com excesso desse elemento (Bastos et al., 2007).

Os óxidos de Mn são comumente de origem autigênica em solos, sendo formados pela precipitação química ou bioquímica a partir da solução e pela cristalização de coloides desorganizados. Na maioria dos solos, os óxidos de Mn ocorrem como partículas finamente dispersas, mas também podem ser observados na forma de revestimentos (mangás) descontínuos (pretos, brunados) na superfície de agregados, ou preenchendo poros, formando concreções e nódulos. Conforme Moore (1991), os minerais de Mn predominantemente identificados em solos são a pirolusita (Mn^{4+}), manganita (Mn^{3+}), psilomelano (Mn^{4+} e Mn^{2+}) e rodocrosita (Mn^{2+}). A birnessita (Mn^{2+}) foi o mineral de Mn mais frequente em solos do Rio Grande do Sul (Kämpf & Azevedo, 1993) e da Austrália, sendo neste país acompanhado da litioforita (Mn^{4+} e Mn^{3+}) e seguidos pela hollandita (Mn^{4+} e Mn^{3+}), com ocorrências isoladas de pirolusita e todoroquita (Mn^{4+} e Mn^{3+}) (Taylor et al., 1964). A

presença de Mn é mais provável em ambientes de solo onde há alternância de processos de oxidação e redução, os quais alteram a mobilidade e a precipitação do Mn. Entretanto, as acumulações de Mn no solo não indicam, necessariamente, um ambiente redox atual, pois podem ser relictos de condições úmidas pretéritas (Kämpf et al., 2009).

A mineralogia dos óxidos de Mn é muito variada e complexa, devido ao grande número de minerais e ao conhecimento inexato de algumas de suas estruturas. A baixa cristalinidade e a baixa concentração desses minerais na maioria dos solos constituem um desafio para a sua caracterização (Kämpf et al., 2009). Pelo fato de os teores de óxidos de Mn em solos do Quadrilátero Ferrífero (MG) serem muito elevados em comparação aos relatados por Kabata-Pendias & Pendias (2001) e Dowding & Fey (2007), sua caracterização química e mineralógica reveste-se de grande importância.

O Quadrilátero Ferrífero estende-se por uma área aproximada de 7.000 km², na porção centro-sudeste do Estado de Minas Gerais. Essa região foi assim denominada devido aos depósitos de minério de Fe que ocorrem numa área que tem como vértices as cidades de Itabira, a nordeste; Mariana, a sudeste; Congonhas, a sudoeste; e Itaúna, a noroeste, envolvendo a capital do Estado (Dorr II, 1969). Essa região é muito pouco conhecida quanto à caracterização de óxidos de Mn nos solos.

Em vista dessas considerações, o objetivo do presente trabalho foi caracterizar a química (extrações com ataques sulfúrico e triácido, ditionito-citrato-

bicarbonato de sódio e oxalato ácido de amônio) e a mineralogia dos óxidos de Mn em diferentes classes de solos do Quadrilátero Ferrífero de Minas Gerais, estratificando-os conforme os materiais de origem e posições na paisagem.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido em uma área representativa do Quadrilátero Ferrífero, referente à Área de Proteção Ambiental da Região Metropolitana de Belo Horizonte – APA Sul RMBH, com extensão de 1.625,32 km², situada entre 19° 55' – 20° 15' S e 42° 55' – 44° 15' WGr, que abrange parte dos municípios de Barão de Cocais, Belo Horizonte, Brumadinho, Caeté, Catas Altas, Ibirité, Itabirito, Mário Campos, Nova Lima, Raposos, Santa Bárbara, Sarzedo e todo o município de Rio Acima, em Minas Gerais (Figura 1).

Com base em informações do levantamento de solos dessa área (Shinzato & Carvalho Filho, 2005) e em observações de campo sobre as relações entre atributos de solos e condições ambientais em toda a região do Quadrilátero Ferrífero, a amostragem foi direcionada para a caracterização de solos com elevado teor de Mn, relacionados a três materiais de origem distintos: itabiritos, dolomitos ferruginosos (das Formações

Moeda e Gandarela, respectivamente, ambas do Grupo Itabira) e serpentinitos (do Complexo Córrego dos Boiadeiros). Foram incluídos ainda alguns solos provenientes de outros materiais de origem (depósitos de tálus, metaconglomerados, migmatitos, gnaisses e quartzitos), dentro do Quadrilátero. Para efeito de organização, devido à grande variabilidade de solos e condições ambientais envolvidas, foram constituídos agrupamentos, balizados pela natureza do material de origem e subordinadamente pela posição na paisagem (Quadro 1). A base para amostragem levou em consideração principalmente a cor preta e a efervescência com H₂O₂ como indicativas da presença de Mn, coletando-se todo o horizonte ou parte dele dentro dessa premissa.

Análises químicas e mineralógicas

As amostras de solo foram secas ao ar, destoroadas e passadas em peneira de malha de 2 mm, constituindo a terra fina seca ao ar. Parte dessa fração foi dispersa com 10 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ e agitação rápida (12.000 rpm) por 15 min em coqueteleira. A fração areia foi separada por tamisagem (peneira de malha de 0,05 mm), e as frações silte e argila, por sedimentação, segundo a lei de Stokes, sendo a textura realizada por meio do método da pipeta (Embrapa, 1997). A fração argila foi dialisada e liofilizada para utilização em análises posteriores. A matéria orgânica não foi removida, em razão de seus teores não serem

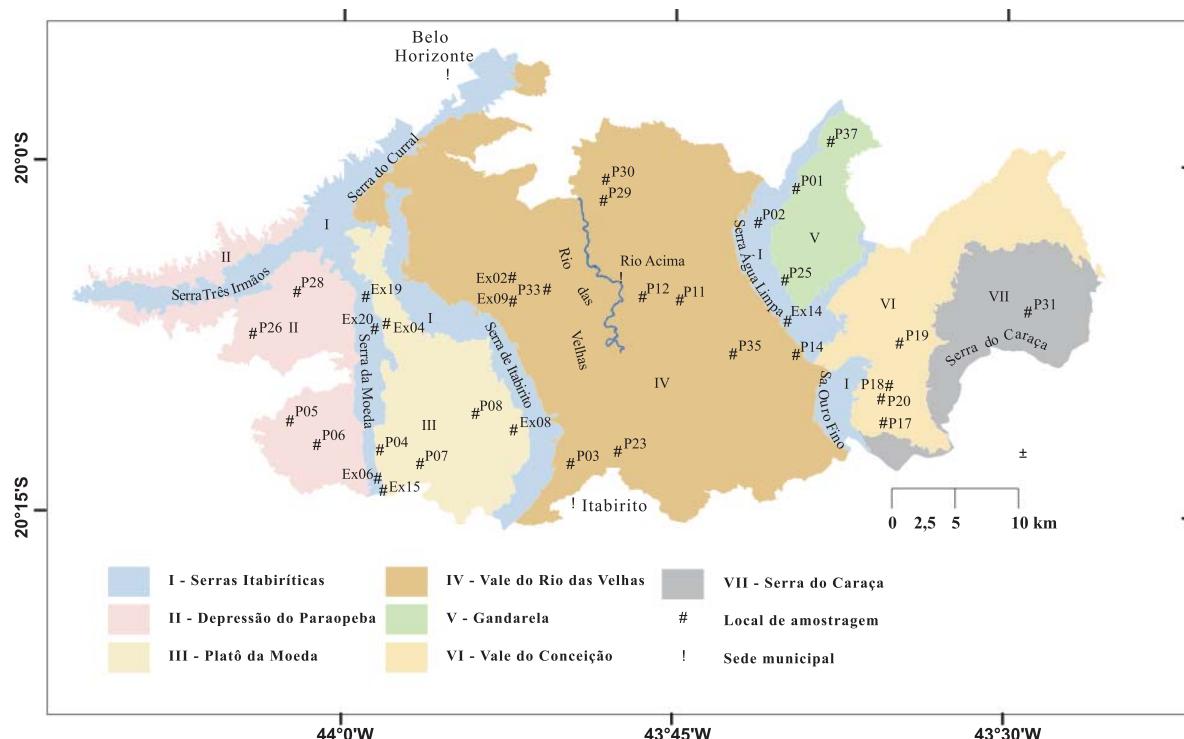


Figura 1. Localização geográfica do Quadrilátero Ferrífero (MG) e dos locais de amostragem.

Quadro 1. Relação dos solos estudados, agrupamentos adotados, características ambientais e localização

| Solo | Classificação ⁽¹⁾ | Posição na paisagem | Material de origem | Vegetação nativa | Localização | Altitude (m) |
|---|------------------------------|--|---|---------------------------------------|---------------|--------------|
| Solos desenvolvidos de itabirito | | | | | | |
| P02 | FFc latossólico | topo de serra | itabirito (área de extração de bauxita) | floresta perenifólia (altimontana) | Santa Bárbara | 1555 |
| Ex06 | CXj típico | rampa coluvionar em encosta de serra | itabirito | campo tropical (altimontano) | Itabirito | 1410 |
| Ex04 | LVj húmico | pedimento | itabirito | campo cerrado (altimontano) | Nova Lima | 1300 |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Moeda) | | | | | | |
| P09 | FFc latossólico | terço superior de encosta | dolomito ferruginoso | campo tropical (altimontano) | Nova Lima | 1365 |
| P04 | FFc cambissólico | terço médio de encosta | dolomito ferruginoso | campo cerrado (altimontano) | Itabirito | 1360 |
| Ex05 | LVwf típico | terço inferior de encosta | dolomito ferruginoso e filito | campo tropical (altimontano) | Itabirito | 1290 |
| EX08 | FFc latossólico | topo de elevação | dolomito ferruginoso | campo cerrado (altimontano) | Nova Lima | 1260 |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Gandarela) | | | | | | |
| P01 | CXj latossólico | terço superior de encosta | dolomito ferruginoso | floresta perenifólia | Santa Bárbara | 1270 |
| P25 | LVj cambissólico | terço inferior de encosta | dolomito ferruginoso | floresta perenifólia | Santa Bárbara | 1160 |
| P36 | CXj latossólico | rampa coluvionar | dolomito ferruginoso | floresta perenifólia | Santa Bárbara | 1270 |
| P37 | CXj típico | terço superior de encosta | dolomito ferruginoso | floresta perenifólia | Santa Bárbara | 995 |
| Ex03 | CXdf típico | terço superior de encosta | dolomito ferruginoso e quartzito | floresta perenifólia | Santa Bárbara | 1230 |
| Solos desenvolvidos de serpentinito (Córrego dos Boiadeiros) | | | | | | |
| P33 | CXj latossólico | terço médio de encosta | serpentinito | campo tropical | Nova Lima | 1020 |
| Ex09 | LVAj ⁽²⁾ típico | terço médio de encosta | serpentinito | campo tropical | Nova Lima | 1020 |
| Ex02 | LVj típico | terço médio de encosta | serpentinito, metagabros e esteatitos | campo tropical | Nova Lima | 1020 |
| Ex10 | LVj típico | terço inferior de encosta | serpentinito, metagabros e esteatitos | campo cerrado | Nova Lima | 1030 |
| Solos desenvolvidos de outros materiais (QF) | | | | | | |
| P16 | LVwf petroplíntico | terço superior de encosta (rampa coluvionar) | depósito de tálus (com influência de itabirito) | campo tropical (altimontano) | Santa Bárbara | 1320 |
| P21 | LVwf petroplíntico | terço médio de encosta | metaconglomerado quartzo -sericítico, com seixos de formação ferrífera e rocha metabásica | floresta subperenifólia (altimontana) | Santa Bárbara | 1300 |
| P24 | LVw típico | terço superior de encosta | migmatitos e gnaisses | floresta subperenifólia | Itabirito | 970 |
| P32 | CXdf | terço superior de encosta | quartzito | floresta subperenifólia | Itabirito | 950 |

⁽¹⁾ FFc: Plintossolo Pétrico concrecionário; CXj: Cambissolo Háplico perférlico; LVj: Latossolo Vermelho perférlico; LVwf: Latossolo Vermelho acriférlico; CXdf: Cambissolo Háplico distróférlico; LVw: Latossolo Vermelho árico; LVAj⁽²⁾: Latossolo Vermelho-Amarelo perférlico. ⁽²⁾ Classificação sugerida por correlação com outras classes de solo, pois esta classe não está prevista no terceiro nível categórico (Embrapa, 2006).

elevados e também para evitar a solubilização dos óxidos de Mn. Conforme Embrapa (1997) foi determinada a densidade de partículas pelo método do balão volumétrico; por meio da substituição do dispersante químico por água destilada, foi determinada a argila dispersa em água e, então, calculado o grau de floculação, que expressa a proporção de argila não dispersa por este tratamento em relação ao teor total (Quadro 2).

As análises químicas para determinação do pH em água, C orgânico, P disponível, soma de bases, acidez potencial trocável (Al^{3+}), acidez potencial não trocável (H), saturação por Al^{3+} e os teores de óxidos (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5) pelo ataque sulfúrico seguiram as recomendações do Manual de Métodos de Análise de Solo (Embrapa, 1997) (Quadro 3).

Na fração terra fina foi determinado o teor de Mn extraído pelo ataque sulfúrico, de acordo com Embrapa (1997). Por meio de digestão com ataque triácido ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$ concentrados, com aquecimento até evaporação completa) foram determinados os teores totais de Mn por espectroscopia de absorção atômica (Embrapa, 1997).

Na fração argila foram realizadas seis extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (0,2 mol L⁻¹ de NaHCO_3 ; 0,3 mol L⁻¹ de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sendo as quatro primeiras em temperatura ambiente, com tempo de agitação de 4, 8, 12 e 16 h, e as subsequentes, com aquecimento a 75 °C em banho-maria por 15 min e oxalato ácido de amônio (0,2 mol L⁻¹ de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 0,2 mol L⁻¹ de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; pH 3,0), e uma extração com tempo de agitação de

Quadro 2. Resultados das análises físicas de horizontes selecionados dos solos estudados

| Solo | Fração da amostra total ⁽¹⁾ | | | Composição granulométrica ⁽²⁾ | | | | Arg. disp. ⁽³⁾ | GF ⁽⁴⁾ | Silte/Argila | Dens. part. ⁽⁵⁾ | | | | |
|---|--|-------|------|--|-----|-------------|-------|---------------------------|-------------------|--------------|----------------------------|------|--|--|--|
| | Calh. | Casc. | TFSA | AG | AF | Areia total | Silte | | | | | | | | |
| g kg^{-1} | | | | | | | | | | | | | | | |
| Solos desenvolvidos de itabirito | | | | | | | | | | | | | | | |
| P02 - Bwc2 | 385 | 302 | 313 | 308 | 146 | 454 | 135 | 411 | 247 | 40 | 0,33 | 3,04 | | | |
| P02 - BCc | 201 | 262 | 537 | 255 | 121 | 376 | 220 | 404 | 0 | 100 | 0,54 | 3,24 | | | |
| Ex06 - Bi | 0 | 0 | 0 | 389 | 180 | 569 | 288 | 143 | 0 | 100 | 2,01 | 3,97 | | | |
| Ex04 - Bw | 0 | 0 | 0 | 298 | 53 | 351 | 202 | 447 | 21 | 95 | 0,45 | 3,64 | | | |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Moeda) | | | | | | | | | | | | | | | |
| P09 - Bwc1 | 0 | 651 | 349 | 281 | 55 | 336 | 151 | 513 | 0 | 100 | 0,29 | 3,40 | | | |
| P04 - Cc | 252 | 572 | 176 | 591 | 147 | 378 | 182 | 80 | 0 | 100 | 2,27 | 3,51 | | | |
| P04 - Bic | 279 | 504 | 217 | 277 | 124 | 401 | 289 | 310 | 0 | 100 | 0,93 | 3,50 | | | |
| Ex05 - Bw | 0 | 0 | 1000 | 200 | 42 | 242 | 105 | 653 | 105 | 84 | 0,16 | 2,94 | | | |
| Ex08 - Bwc | 300 | 630 | 70 | 160 | 130 | 290 | 270 | 440 | 270 | 39 | 0,61 | 2,93 | | | |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Gandarela) | | | | | | | | | | | | | | | |
| P01 - Bic1 | 0 | 213 | 787 | 241 | 218 | 459 | 235 | 306 | 0 | 100 | 0,77 | 3,29 | | | |
| P01 - Bic2 | 0 | 154 | 846 | 204 | 282 | 486 | 207 | 307 | 0 | 100 | 0,67 | 3,43 | | | |
| P25 - Bw | 0 | 119 | 881 | 204 | 96 | 300 | 232 | 468 | 244 | 48 | 0,50 | 3,77 | | | |
| P25 - Bwc2 | 197 | 396 | 407 | 250 | 102 | 352 | 282 | 366 | 0 | 100 | 0,77 | 3,77 | | | |
| P36 - Bi2 | 0 | 48 | 952 | 244 | 256 | 500 | 211 | 289 | 0 | 100 | 0,73 | 3,05 | | | |
| P37 - Bi1 | 0 | 160 | 840 | 208 | 122 | 330 | 382 | 288 | 0 | 100 | 1,33 | 3,51 | | | |
| P37 - Bi3 | 30 | 68 | 902 | 140 | 185 | 325 | 349 | 326 | 0 | 100 | 1,07 | 3,23 | | | |
| Ex03 - Bi1 | 0 | 26 | 974 | 271 | 182 | 453 | 241 | 306 | 0 | 100 | 0,79 | 2,88 | | | |
| Solos desenvolvidos de serpentinito (Córrego dos Boiadeiros) | | | | | | | | | | | | | | | |
| P33 - Bi2 | 0 | 0 | 1000 | 103 | 62 | 165 | 280 | 555 | 0 | 100 | 0,50 | 3,17 | | | |
| Ex09 - Bw2 | 0 | 0 | 1000 | 60 | 36 | 96 | 149 | 755 | 0 | 100 | 0,20 | 3,33 | | | |
| Ex02 - Bw1 | 0 | 0 | 1000 | 68 | 29 | 97 | 223 | 680 | 62 | 91 | 0,33 | 2,94 | | | |
| Ex10 - Bw | 0 | 0 | 1000 | 202 | 62 | 264 | 198 | 538 | 0 | 100 | 0,37 | 3,58 | | | |
| Solos desenvolvidos de outros materiais (QF) | | | | | | | | | | | | | | | |
| P16 - A | 0 | 0 | 1000 | 168 | 33 | 201 | 286 | 513 | 103 | 80 | 0,56 | 2,70 | | | |
| P16 - 2Bw1 | 0 | 271 | 729 | 139 | 39 | 178 | 106 | 716 | 0 | 100 | 0,15 | 2,72 | | | |
| P21 - A | 0 | 171 | 829 | 258 | 92 | 350 | 212 | 438 | 167 | 62 | 0,48 | 2,67 | | | |
| P21 - Bw2 | 0 | 265 | 735 | 160 | 72 | 232 | 152 | 616 | 0 | 100 | 0,25 | 2,86 | | | |
| P21 - 2Bwc | 0 | 219 | 781 | 315 | 106 | 421 | 193 | 386 | 0 | 100 | 0,50 | 2,94 | | | |
| P24 - Bw2 | 0 | 87 | 913 | 167 | 211 | 378 | 114 | 508 | 0 | 100 | 0,22 | 2,66 | | | |
| P32 - Bi | 0 | 23 | 977 | 137 | 115 | 252 | 236 | 512 | 82 | 84 | 0,46 | 2,71 | | | |

⁽¹⁾ Calh.: calhaus; Casc.: cascalhos; TFSA: terra fina seca ao ar. ⁽²⁾ AG: areia grossa; AF: areia fina. ⁽³⁾ Arg. disp.: argila dispersa em água. ⁽⁴⁾ GF: grau de floculação. ⁽⁵⁾ Dens. part.: densidade de partículas.

Quadro 3. Resultados das análises químicas de horizontes selecionados dos solos estudados

| Solo | pH H ₂ O | SB ⁽¹⁾ | Al ³⁺ ⁽²⁾ | H ⁽³⁾ | T ⁽⁴⁾ | V ⁽⁵⁾ | m ⁽⁶⁾ | P disp. ⁽⁷⁾ | C org. ⁽⁸⁾ | Ataque Sulfúrico | | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------|-------------------|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------------|-----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | | | | | | | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | P ₂ O ₅ | | | | | | | | | |
| ———— cmol _c dm ⁻³ ——— | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Solos desenvolvidos de itabirito | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P02 - Bwc2 | 4,6 | 0,2 | 0,1 | 3,8 | 4,1 | 5 | 33 | 1 | 10,1 | 25 | 288 | 307 | 13,7 | 1,8 | | | | | | | | | |
| P02 - BCc | 5,1 | 0,2 | 0 | 1,3 | 1,5 | 13 | 0 | 1 | 3,6 | 28 | 263 | 372 | 15,4 | 1,4 | | | | | | | | | |
| Ex06 - Bi | 6,5 | 0,2 | 0 | 0,8 | 1,0 | 20 | 0 | 1 | 0,6 | 5 | 43 | 682 | 2,6 | <0,1 | | | | | | | | | |
| Ex04 - Bw | 6,1 | 0,2 | 0 | 2,2 | 2,4 | 8 | 0 | <1 | 13,4 | 6 | 152 | 634 | 21,0 | <0,1 | | | | | | | | | |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Moeda) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P09 - Bwc1 | 5,8 | 0,1 | 0 | 3,1 | 3,2 | 3 | 0 | 1 | 11,9 | 19 | 204 | 520 | 13,9 | 0,1 | | | | | | | | | |
| P04 - Bic | 5,9 | 0,1 | 0 | 1,9 | 2,0 | 5 | 0 | 1 | 7,8 | 19 | 114 | 610 | 6,7 | 0,2 | | | | | | | | | |
| P04 - Cc | 5,7 | 0,1 | 0 | 0,3 | 0,4 | 25 | 0 | 1 | 0,5 | 24 | 38 | 651 | 2,5 | <0,1 | | | | | | | | | |
| Ex05 - Bw | 5,9 | 0,3 | 0 | 3,3 | 3,6 | 8 | 0 | 1 | 14,4 | 8 | 259 | 343 | 13,3 | 0,3 | | | | | | | | | |
| Ex08 - Cc | 4,9 | 0,2 | 0 | 1,8 | 2,0 | 10 | 0 | 2 | | 16 | 159 | 458 | 4,8 | 0,1 | | | | | | | | | |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Gandarela) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P01 - Bic1 | 5,4 | 0,2 | 0 | 1,5 | 1,7 | 12 | 0 | 1 | 1,0 | 14 | 49 | 409 | 5,0 | 1,1 | | | | | | | | | |
| P01 - Bic2 | 5,4 | 0,2 | 0 | 1,0 | 1,2 | 17 | 0 | 1 | 0,8 | 13 | 50 | 398 | 4,8 | 1,1 | | | | | | | | | |
| P25 - Bw | 4,6 | 0,1 | 0,1 | 5,1 | 5,3 | 2 | 50 | 1 | 9,9 | 19 | 25 | 684 | 6,4 | 0,1 | | | | | | | | | |
| P25 - Bwc2 | 5,0 | 0,1 | 0 | 2,6 | 2,7 | 4 | 0 | 2 | 4,6 | 19 | 23 | 701 | 5,3 | <0,1 | | | | | | | | | |
| P36 - Bi2 | 5,9 | 0,1 | 0 | 1,0 | 1,1 | 9 | 0 | 2 | 6,0 | 8 | 64 | 380 | 10,3 | 1,1 | | | | | | | | | |
| P37 - Bi1 | 5,4 | 0,1 | 0 | 4,7 | 4,8 | 2 | 0 | 1 | 2,9 | 36 | 93 | 412 | 3,5 | 1,4 | | | | | | | | | |
| P37 - Bi3 | 5,6 | 0,1 | 0 | 2,1 | 2,2 | 5 | 0 | 4 | 1,2 | 46 | 66 | 369 | 4,5 | 2,0 | | | | | | | | | |
| Ex03 - Bi1 | 5,4 | 0,2 | 0,1 | 3,3 | 3,6 | 6 | 33 | 2 | 6,0 | 50 | 90 | 197 | 2,7 | 0,7 | | | | | | | | | |
| Solos desenvolvidos de serpentinito (Córrego dos Boiadeiros) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P33 - Bi2 | 6,4 | 0,1 | 0 | 0 | 0,1 | 100 | 0 | 1 | 2,4 | 48 | 232 | 418 | 9,1 | 0,7 | | | | | | | | | |
| Ex09 - Bw2 | 7,0 | 0,3 | 0 | 0 | 0,3 | 100 | 0 | <1 | 1,6 | 37 | 208 | 504 | 8,5 | <0,1 | | | | | | | | | |
| Ex0 - Bw1 | 5,1 | 0,1 | 0 | 4,7 | 4,8 | 2 | 0 | 1 | 17,6 | 85 | 226 | 337 | 9,7 | 1,0 | | | | | | | | | |
| Ex10 - Bw | 6,4 | 0,3 | 0 | 2,7 | 3,0 | 10 | 0 | 1 | 12,7 | 20 | 170 | 608 | 6,8 | <0,1 | | | | | | | | | |
| Solos desenvolvidos de outros materiais (QF) | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| P16 - A | 5,1 | 0,5 | 0,4 | 8,2 | 9,1 | 5 | 44 | 1 | 29,7 | 35 | 264 | 200 | 11,1 | 1,3 | | | | | | | | | |
| P16 - 2Bw1 | 5,9 | 0,2 | 0 | 2,6 | 2,8 | 7 | 0 | 1 | 11,4 | 40 | 292 | 225 | 14,0 | 1,4 | | | | | | | | | |
| P21 - A | 5,0 | 0,5 | 1,6 | 13,5 | 15,6 | 3 | 76 | 1 | 39,8 | 52 | 199 | 203 | 23,2 | 2,7 | | | | | | | | | |
| P21 - Bw2 | 5,2 | 0,1 | 0 | 3,1 | 3,2 | 3 | 0 | 1 | 9,3 | 54 | 225 | 244 | 24,6 | 2,8 | | | | | | | | | |
| P21 - 2Bwc | 5,7 | 0,1 | 0 | 1,5 | 1,6 | 6 | 0 | 1 | 3,7 | 60 | 200 | 306 | 20,0 | 0,1 | | | | | | | | | |
| P24 - Bw2 | 5,8 | 0,1 | 0 | 1,0 | 1,1 | 9 | 0 | 1 | 3,4 | 81 | 216 | 95 | 16,7 | <0,1 | | | | | | | | | |
| P32 - Bi | 4,9 | 0,3 | 1,5 | 5,2 | 7,0 | 4 | 83 | 1 | 11,5 | 160 | 186 | 156 | 9,7 | 0,6 | | | | | | | | | |

⁽¹⁾ SB: soma de bases. ⁽²⁾ Al³⁺: acidez potencial trocável. ⁽³⁾ H: acidez potencial não trocável. ⁽⁴⁾ T: capacidade de troca de cátions a pH 7,0. ⁽⁵⁾ V: saturação por bases. ⁽⁶⁾ m: saturação por alumínio. ⁽⁷⁾ P disp.: fósforo disponível. ⁽⁸⁾ C org. - carbono orgânico.

2 h, para extração dos óxidos de Fe (Mehra & Jackson, 1960; Canadian Society of Soil Science, 1978), na proporção solo:solução de 1:40 e 1:200, respectivamente para Mn_d e Mn_o. Nos extratos foram determinados os teores de Mn por espectroscopia de absorção atômica.

Na avaliação da composição mineralógica, a fração argila saturada com Na⁺ foi analisada por difratometria de raios X, em montagem orientada ou pelo método do pó, no intervalo de 5 a 45° 2θ, com velocidade de varredura de 0,02° 2θ por segundo e espaçamento entre leituras de 0,01° 2θ, em equipamento Phillips do tipo PW 1840, equipado com tubo de cobalto e filtro de Fe, em voltagem de 35 kV e corrente de 30 mA. Optou-se por realizar a difratometria de raios X sem quaisquer pré-tratamentos de dissolução seletiva, particularmente o ditionito-citrato-bicarbonato de sódio, por ser este

um tratamento muito drástico (Resende et al., 2005), e devido ao fato de a amostra natural (com o mínimo de perturbação) ter permitido identificar a mineralogia dos óxidos de Mn, não alterando também os demais componentes mineralógicos dos solos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Extrações de Mn na terra fina e argila

Pelos resultados do ataque sulfúrico (Quadro 4), observa-se que os teores de Mn são muito elevados em alguns solos, sobretudo os relacionados aos dolomitos da Formação Gandarela, com significativa influência em suas cores (mais escuras - valores e cromas mais baixos), mas também em solos derivados de

serpentinito, ou mesmo de itabirito (neste caso, apenas o Ex06). Os maiores valores do perfil Ex06, em comparação com os demais solos desenvolvidos de itabirito, parecem estar relacionados a uma maior contribuição desse elemento pelo colúvio (Quadro 1), uma vez que o teor de argila e a posição na paisagem não estão associados a essa tendência. Em condições de solos brasileiros, desconhecem-se valores tão elevados pela digestão com ácido sulfúrico (Curi, 1983; Kämpf & Azevedo, 1993; Kämpf et al., 2009).

O elevadíssimo teor de Mn (45 %) registrado em dolomitos do Quadrilátero Ferrífero (Monteiro, 2005) ajuda a explicar os valores mais altos desse metal nos solos desenvolvidos desse material de origem. Entre os solos desenvolvidos de serpentinito (0,69 % de Mn,

conforme Santos et al., 2009), as variações nos teores de Mn-H₂SO₄ provavelmente estão relacionadas a variações de fácies litológicas, visto que a textura dos solos não acompanha a variabilidade dos teores desse elemento.

Entre os solos desenvolvidos de itabirito (0,12 % de Mn, conforme Curi, 1983), os teores de argila não estão associados aos valores de Mn-H₂SO₄, indicando que magnetita (na fração areia) de solos ricos em Mn pode ser dissolvida pela digestão com H₂SO₄ (Resende, 1976; Curi, 1983; Resende et al., 2005). Ademais, as condições sazonais de redução de Mn no solo na posição de pedimento estão condizentes com seus valores baixos. Nos solos desenvolvidos de outros materiais de origem, os valores de Mn-H₂SO₄ são consistentemente

Quadro 4. Teores de Mn pelo ataque sulfúrico e pela extração triácida na fração terra fina e por extrações sucessivas com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (Mn_d) e extração única com oxalato ácido de amônio (Mn_o), na fração argila dos solos

| Solo | Profundidade de amostragem | Cor úmida (Munsell) | Ataque | Ataque | Mn _d | | Mn _o | Mn _o /Mn _d | | | | |
|---|----------------------------|------------------------|--------------|-------------|-------------------------|----------------------|-----------------|----------------------------------|--|--|--|--|
| | | | Sulfúrico Mn | Triácido Mn | 1a. extr ⁽¹⁾ | Total ⁽²⁾ | | | | | | |
| g kg⁻¹ | | | | | | | | | | | | |
| Solos desenvolvidos de itabirito | | | | | | | | | | | | |
| P02 - Bwc2 | 74-120 | 2,5YR 3/5 | 0,308 | 0,251 | 0,499 | 0,626 | nd | | | | | |
| P02 - BCc | 183-230 | 10R 3/4 | 0,462 | 0,241 | 0,855 | 1,006 | 0,055 | 0,1 | | | | |
| Ex06 - Bi | 50-70 | 10R 3/3 | 11,088 | 14,000 | 25,071 | 25,478 | 9,926 | 0,4 | | | | |
| Ex04 - Bw | 70-95 | 1,5YR 3/4 | 0,308 | 0,302 | 0,076 | 0,076 | nd | | | | | |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Moeda) | | | | | | | | | | | | |
| P09 - Bwc1 | 36-92 | 2,5YR 3/6 | 0,134 | 0,574 | 0,718 | 0,793 | 0,077 | 0,1 | | | | |
| P04 - Bic | 32-58 | 10R 3/4 | 6,006 | 8,600 | 5,656 | 6,439 | 1,229 | 0,2 | | | | |
| P04 - Cc | 92-175 | 5YR 3/4 ⁽³⁾ | 7,700 | 9,500 | 22,819 | 26,270 | 9,077 | 0,4 | | | | |
| Ex05 - Bw | 75-110 | 2,5YR 3/6 | 0,154 | 0,113 | 0,033 | 0,033 | nd | | | | | |
| Ex08 - Cc | 171-200 | 2,5YR 2,5/2 | 25,000 | 73,000 | 79,234 | 81,234 | 8,016 | 0,1 | | | | |
| Solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Gandarela) | | | | | | | | | | | | |
| P01 - Bic1 | 62-98 | 2,5YR 3/2 | 21,500 | 23,400 | 39,463 | 40,627 | 15,366 | 0,4 | | | | |
| P01 - Bic2 | 98-139 | 2,5YR 3/2 | 14,091 | 16,300 | 37,763 | 38,518 | 14,607 | 0,4 | | | | |
| P25 - Bw | 39-54 | 10R 3/4 | 0,308 | 0,362 | 0,436 | 0,467 | nd | | | | | |
| P25 - Bwc2 | 87-103 | 2,5YR 3/4 | 0,462 | 0,552 | 0,697 | 0,740 | 0,174 | 0,2 | | | | |
| P36 - Bi2 | 69-100 | 2,5YR 4/6 | 2,541 | 2,295 | 3,093 | 3,180 | 0,988 | 0,3 | | | | |
| P37 - Bi1 | 42-71 | 2,5YR 3/2 | 35,882 | 69,000 | 81,334 | 84,033 | 33,728 | 0,4 | | | | |
| P37 - Bi3 | 123-160 | 6,5YR 3/3 | 20,328 | 36,000 | 48,625 | 50,814 | 23,148 | 0,5 | | | | |
| EX03 - Bi1 | 31-61 | 4YR 3/4 | 7,900 | 14,400 | 35,162 | 37,248 | 12,153 | 0,3 | | | | |
| Solos desenvolvidos de serpentinito (Córrego dos Boiadeiros) | | | | | | | | | | | | |
| P33 - Bi2 | 81-132 | 5YR 4/6 ⁽⁴⁾ | 2,618 | 1,803 | 1,421 | 1,540 | 0,497 | 0,3 | | | | |
| Ex09 - Bw2 | 80-110 | 5YR 3,5/3 | 9,625 | 9,500 | 0,499 | 0,643 | 0,081 | 0,1 | | | | |
| Ex02 - Bw1 | 37-75 | 10R 3/4 | 0,308 | 0,366 | 0,210 | 0,233 | 0,041 | 0,2 | | | | |
| Ex10 - Bw | 50-80 | 7,5R 3/2 | 3,927 | 2,430 | 0,807 | 1,009 | 0,275 | 0,3 | | | | |
| Solos desenvolvidos de outros materiais (QF) | | | | | | | | | | | | |
| P16 - A | 0-10 | 4YR 3/4 | 0,019 | 0,026 | 0,061 | 0,061 | 0,095 | 1,6 | | | | |
| P16 - 2Bw1 | 50-76 | 2,5YR 4/7 | 0,029 | 0,049 | 0,037 | 0,037 | 0,046 | 1,3 | | | | |
| P21 - A | 0-13 | 5YR 3/3 | 0,134 | 0,164 | 0,112 | 0,112 | 0,130 | 1,2 | | | | |
| P21 - Bw2 | 45-68 | 1,5YR 4/6 | 0,154 | 0,133 | 0,032 | 0,032 | nd | 1,1 | | | | |
| P21 - 2Bwc | 68-92 | 2,5YR 4/8 | 0,154 | 0,161 | 0,067 | 0,067 | 0,042 | 0,6 | | | | |
| P24 - Bw2 | 89-138 | 1,5YR 4/8 | 0,074 | 0,094 | 0,094 | 0,094 | nd | | | | | |
| P32 - Bi | 29-47 | 5YR 4/7 | 0,014 | 0,018 | 0,341 | 0,444 | 0,085 | 0,2 | | | | |

⁽¹⁾ 1a. extr.: 1^ª Extração. ⁽²⁾ Total de três extrações sucessivas. ⁽³⁾ Coloração variegada composta de 5YR 3/4; N 2,5/; 7,5YR 5/6 e N 3/.

⁽⁴⁾ Mosqueado comum, grande e difuso (7,5YR 5/6). nd: teor abaixo do nível de detecção do método analítico (espectroscopia por absorção atômica).

baixos, conforme esperado, uma vez que depósitos de tálus, metaconglomerados, migmatitos, gnaisses e quartzitos possuem caracteristicamente teores baixos desse elemento em sua composição.

Embora com variações, na fração argila de alguns solos, relacionados principalmente a dolomitos ferruginosos e itabirito, foram extraídos teores bastante elevados de Mn pelo ditionito, com valor máximo de 84 g kg⁻¹ de argila (Quadro 4); os valores mais altos referem-se aos solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso (Gandarela). Novamente, desconhecem-se valores tão altos na fração argila de solos brasileiros (Curi, 1983; Kämpf & Azevedo, 1993; Kämpf et al., 2009).

A relação Mn_o/Mn_d (Quadro 4) tende a ser elevada, indicando a dominância de formas de Mn de menor grau de cristalinidade (Ross et al., 1976; Kämpf et al., 2009) e, consequentemente, maior atividade nos solos desenvolvidos de outros materiais de origem dentro do Quadrilátero Ferrífero. Para algumas dessas amostras, os valores dessa relação são mesmo superiores à unidade, o que pode estar relacionado a uma possível superestimativa dessa relação, pelo fato de os valores extremamente baixos de Mn_d poderem ter influenciado a dosagem desse elemento por espectroscopia de absorção atômica.

Algumas tendências gerais, embora com certas variações, podem ser observadas entre os solos estudados com relação ao teor total determinado na terra fina (extração multiácida). O fato de o Mn ser suscetível à solubilização em condições ácidas e redutoras (McKenzie, 1989), juntamente com sua tendência a se acumular em nódulos e concreções (Ross et al., 1976), ajudam a explicar a ocorrência de teores muito distintos na terra fina de solos afins, ou mesmo

entre horizontes de um mesmo perfil. Como exemplo desta última situação, pode-se mencionar a diferença nos teores totais de Mn entre os horizontes Bi1 (69 g kg⁻¹) e Bi3 (36 g kg⁻¹) do perfil P37 (Quadro 4). O primeiro horizonte apresenta croma mais baixo (Quadro 4), condição indicativa de ambiente mais acumulador deste elemento nesse horizonte subsuperficial, onde há menor influência do teor de matéria orgânica do solo na cor.

É notável o elevado teor de Mn em alguns solos do Quadrilátero Ferrífero, principalmente naqueles relacionados aos dolomitos da Formação Gandarela, com extremos de 69 g kg⁻¹ no horizonte Bi1 do P37 ou 73 g kg⁻¹ no horizonte Cc do Ex08. No quadro 5 são ilustradas as variações dos teores de Mn de solos em escala internacional, apenas para referência. A presença desse elemento é também expressiva em solos desenvolvidos de serpentinitos e itabirito. O teor diferencial desse metal nesses materiais de origem parece ser determinante dessas tendências nos solos (Curi, 1983; Monteiro, 2005; Santos et al., 2009).

Mineralogia da fração argila

Em acordo com os elevados teores de óxidos de Mn, foi dado destaque aos difratogramas de raios X dos horizontes C dos solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso, do Platô da Moeda (Figura 2); solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso, do ambiente Gandarela (Figura 3); e solos desenvolvidos de serpentinito, do Complexo Córrego dos Boiadeiros (Figura 4).

No Platô da Moeda, no horizonte C de dois solos de caráter concretionário (P04 e Ex08) foi encontrada a todoroquita (Mn⁴⁺ e Mn³⁺), com destaque para o último solo (Figura 2), o qual apresenta também pirolusita

Quadro 5. Teores de Mn em solos mundiais

| Solo | Local | Teor de Mn | Referência |
|--|----------------|---------------|---------------------------------|
| g kg ⁻¹ | | | |
| Oxisolos | África do Sul | 46,700 | Dowding & Fey (2007) |
| Oxisolos | África do Sul | 58,300 | Dowding & Fey (2007) |
| Oxisolos | Austrália | 1,350–4,250 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Oxisolos | China | 0,200–3,000 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Oxisolos | Madagascar | 0,850–3,400 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Oxisolos de origem basáltica | Estados Unidos | 10,000–40,000 | Fujimoto & Sherman (1948) |
| Solos de textura média e argilosa | Nova Zelândia | 0,670–9,200 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Rendzinas | Polônia | 0,050–7,750 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Solos de cor bruna ricos em matéria orgânica | Bulgária | 2,190–3,907 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Solos marrons ácidos | Romênia | 1,207–1,324 | Donisa et al. (2000) |
| Solos variados | Inglaterra | 0,070–8,423 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Solos variados | Itália | 0,012–3,410 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Solos variados | Madagascar | 0,680–3,500 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Solos variados | Estados Unidos | 0,020–3,000 | Kabata-Pendias & Pendias (2001) |
| Solos variados | Canadá | 0,038–8,620 | Reimer (1999) |

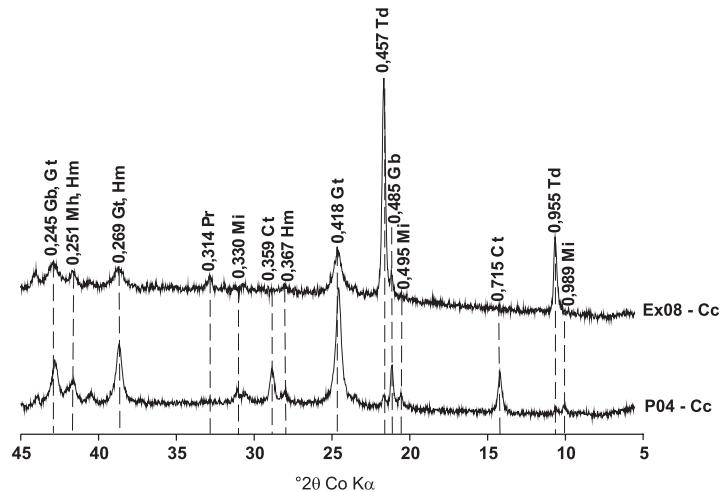


Figura 2. Difratogramas de raios X da fração argila orientada de amostras dos horizontes C de solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso, do Platô da Moeda. Números representam espaçamento d em nm. Td: todoroquita; Gt: goethita; Hm: hematita; Pr: pirolusita; Mh: maghemita; Mi: mica; Ct: caulinita; Gb: gibbsita.

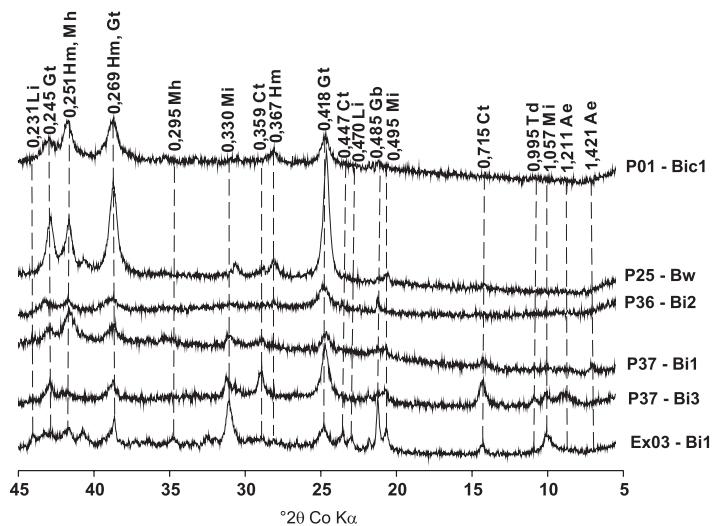


Figura 3. Difratogramas de raios X da fração argila orientada de amostras de solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso, do ambiente Gandarela. Números representam espaçamento d em nm. Gt: goethita; Hm: hematita; Mh: maghemita; Ae: argilominerais 2:1 expansivos; Td: todoroquita; Ct: caulinita; Mi: mica; Li: litioforita; Gb: gibbsita.

(Mn^{4+}). No horizonte C do P04, um reflexo bastante proeminente a 0,715 nm (Figura 2) indica presença de caulinita, em claro contraste com a maioria dos solos da região, nos quais a presença desse mineral é muito pouco expressiva.

A composição mineralógica da fração argila dos solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso, do ambiente Gandarela, revela que, mesmo nos solos de maior desenvolvimento pedogenético (com horizonte B latossólico), a gibbsita tende a ser pouco expressiva (Figura 3). Nesse ambiente, o menor grau de intemperismo dos perfis P37 e Ex03, ambos

classificados como Cambissolos Háplicos (Quadro 1), é também evidenciado nos difratogramas de raios X da fração argila pelos reflexos na faixa de ângulos 2θ menores, atribuídos a argilominerais 2:1 expansivos e mica (~1,0 nm). Em proporções mais restritas ocorre ainda caulinita, cuja participação é mais destacada no horizonte Bi3 do P37, que se distingue pela presença dominante de goethita, em consonância com sua cor amarelada (Quadro 4). Essa constituição sugere, em época anterior, uma condição de drenagem mais restrita em profundidade (Resende et al., 2002), desfavorável à preservação da hematita, presente apenas em pequeno teor (Kämpf & Curi, 2000).

Nos solos do ambiente Gandarela (Figura 3) foram identificados minerais de Mn representados por todoroquita (Mn^{4+} e Mn^{3+}) e litioforita (Mn^{4+} e Mn^{3+}), sendo este apenas no Ex03. A posição do principal reflexo da litioforita a 0,470 nm (Kämpf et al., 2009), o que a distingue da caulinita nesta faixa do difratograma de raios X, cujo reflexo (020) deste argilomineral corresponde a 0,447 nm. A inferir-se pela relativa pouca expressividade da gibbsita, a presença de litioforita no Ex03 provavelmente esteja relacionada à maior disponibilidade de Al, cuja presença em altos teores é considerada necessária para sua formação (Golden et al., 1993).

A identificação de todoroquita baseou-se no espaçamento d principal de 0,955 nm e intensidade relativa de 100, ao passo que a litioforita foi identificada

com base nos espaçamentos d principais de 0,470 nm (100) e 0,231 nm (24), conforme Kämpf et al. (2009). Seja pelo pequeno teor em que normalmente ocorrem, ou pela baixa cristalinidade, grande número de defeitos e pequeno tamanho de partícula, ou por estarem, em geral, segregados em nódulos e concreções, a identificação por difratometria de raios X na fração argila a natural, sem qualquer pré-tratamento de concentração, é em geral pouco comum (Kämpf & Azevedo, 1993; Dowding & Fey, 2007), o que reforça a natureza peculiar desses solos, onde esses pré-tratamentos não foram necessários.

Nos solos relacionados a serpentinitos do Complexo Córrego dos Boiadeiros, a presença de todoroquita (Mn^{4+} e Mn^{3+}) e pirolusita (Mn^{4+}) na fração argila é indicada por reflexos a 0,955 e 0,314 nm, respectivamente (Figura 4).

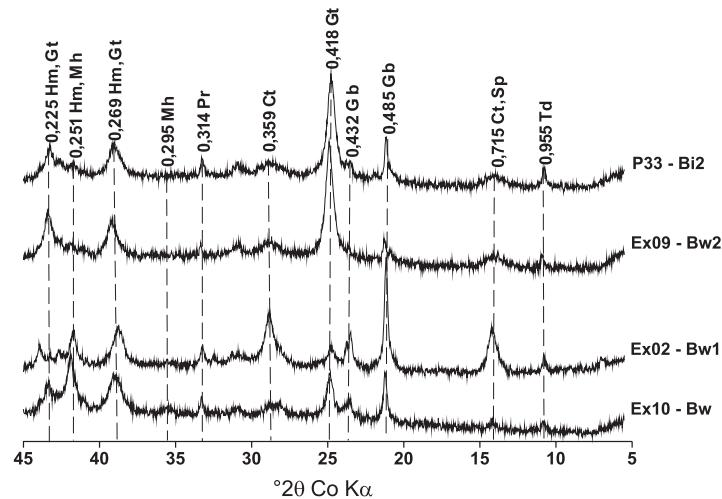


Figura 4. Difratogramas de raios X da fração argila orientada de solos desenvolvidos de serpentinito, do Complexo Córrego dos Boiadeiros. Números representam espaçamento d em nm. Td: todoroquita; Ct: caulinita; Sp: serpentina; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Pr: pirolusita; Hm: hematita; Mh: maghemita.

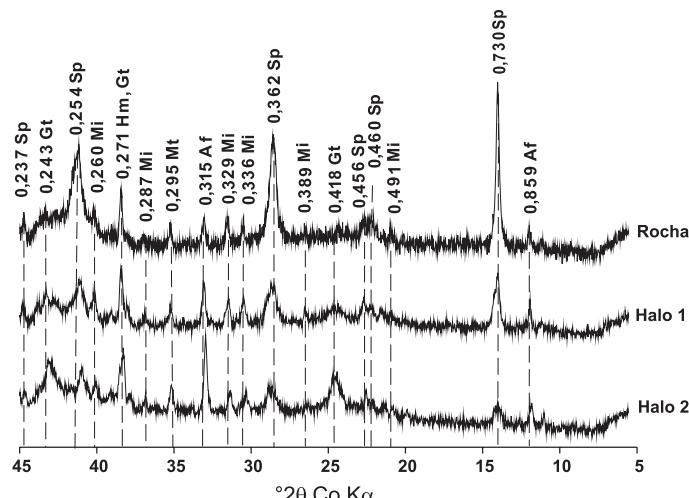


Figura 5. Difratogramas de raios X do serpentinito e halos de intemperismo, Complexo Córrego dos Boiadeiros, Quadrilátero Ferrífero. Números representam espaçamento d em nm. Af: anfibólio; Mt: maghemita; Sp: serpentina; Gt: goethita; Hm: hematita; Mi: mica; halo 1: interno, coloração esverdeada; halo 2: externo, coloração amarela.

Esses espaçamentos, apesar de poderem corresponder às linhas de difração do talco e da pirofilita, minerais comumente associados a rochas de natureza ultramáfica (Zelazny & White, 1989; Kämpf & Curi, 2003), foram atribuídos aos respectivos minerais de óxidos de Mn, com base nos teores relativamente elevados desse elemento extraídos por ditionito-citrato-bicarbonato de sódio na fração argila (Quadro 4). Além disso, aqueles argilominerais não foram identificados nos difratogramas de raios X da rocha e dos halos de intemperismo associados (Figura 5). Pode-se observar que da rocha para o halo mais externo houve diminuição da serpentina e incremento de goethita, em concordância com a coloração amarelada deste. Os minerais dominantes (Figura 4) são, todavia, goethita, que é o óxido de Fe quase exclusivo nos solos de cor mais amarelada (P33 e Ex09), e hematita, predominante nos solos vermelhos, que também apresentam maghemita. A presença de gibbsita é também expressiva, com ocorrência menor de caulinita, cujo reflexo principal (0,715 nm) nos solos de cor amarelada sugere uma associação com serpentina (Mota et al., 1991), conforme inferido dos difratogramas de raios X.

CONCLUSÕES

1. Alguns solos do Quadrilátero Ferrífero possuem teores de Mn na fração terra fina extraordinariamente elevados, principalmente aqueles relacionados aos dolomitos ferruginosos da Formação Gandarela, em razão principalmente do teor desse metal neles.
2. Foram identificados diversos minerais de Mn na fração argila dos solos, sem quaisquer pré-tratamentos de concentração, representados por todoroquita, litioforita e pirolusita.
3. A influência do material de origem no contexto deste estudo foi superior àquela da posição na paisagem e grau de intemperismo de solos ricos em Mn.

LITERATURA CITADA

- BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O. & FARIA JUNIOR, L.A. Métodos de extração para quantificação de Mn disponível em fertilizantes. *Química Nova*, 30:1616-1622, 2007.
- CANADIAN SOCIETY OF SOIL SCIENCE. Manual on soil sampling and methods of analysis. 2.ed. Ottawa, 1978. 212p.
- CURI, N. Lithosequence and toposequence of Oxisols from Goiás and Minas Gerais States, Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1983. 158p. (Tese de Doutorado)
- DONISA, C.; MOCANU, R.; STEINNES, E. & VASU, A. Heavy metal pollution by atmospheric transport in natural soils from the northern part of Eastern Carpathians. *Water, Air, and Soil Pollution*, 177:11-21, 2006.
- DORR II, J.V.N. Physiographic, stratigraphic and structural development of the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil. Washington, DC, U.S. Geological Survey, 1969. 110p. (Geological Survey Professional Paper, 641-A)
- DOWDING, C.E. & FEY, M.V. Morphological, chemical and mineralogical properties of some manganese-rich Oxisols derived from dolomite in Mpumalanga province, South Africa. *Geoderma*, 141:23-33, 2007.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 1997. 212p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Sistema brasileiro de classificação de solos. 2.ed. Rio de Janeiro, Embrapa Solos, 2006. 306p.
- FUJIMOTO, C. & SHERMAN, G.D. Behavior of manganese in the soil and the manganese cycle. *Soil Sci.*, 66:131-145, 1948.
- GOLDEN, D.C.; DIXON, J.B. & KANEHIRO, Y. The manganese oxide mineral, lithiophorite, in an Oxisol from Hawaii. *Austr. J. Soil Res.*, 31:51-66, 1993.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soils and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC, 2001. 413p.
- KÄMPF, N. & AZEVEDO, A.C. Óxidos de Mn em solos do Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 24., Goiânia, 1993, Anais. Goiânia, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1993. p.239-240.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J.J.; GUILHERME, L.R.G.; LIMA, J.M.; LOPES, A.S. & ALVAREZ V., V.H., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v.3. p.1-54.
- KÄMPF, N. & CURI, N. Óxidos de ferro: Indicadores de ambientes pedogênicos e geoquímicos. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H. & SCHAEFER, C.E.G.R., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v.1. p.107-138.
- KÄMPF, N.; CURI, N. & MARQUES, J.J. Óxidos de alumínio, silício, manganês e titânio. In: MELO, V.F. & ALLEONI, L.R.F., eds. Química e mineralogia do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v.1. p.573-610.
- McKENZIE, R.M. Manganese oxides and hydroxides. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.439-465.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Proc. Nat. Conf. Clays Clay Miner.*, 7:317-327, 1960.
- MONTEIRO, E.A. Projeto APA Sul RMBH: Recursos minerais. In: SILVA, S.L., ed. Projeto APA Sul RMBH: Estudos do meio físico. Belo Horizonte, CEMAD/CPRM, 2005. p.46-50.

- MOORE, J.W. Inorganic contaminants of surface water: Research and monitoring priorities. New York, Springer-Verlag, 1991. 334p.
- MOTA, F.O.B.; GEBHARDT, H. & MOTA, A.P.B. Mineralogia de dois Cambissolos da Chapada do Apodi-CE. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 23., Porto Alegre, 1991. Anais... Porto Alegre, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1991. p.79-79.
- REIMER, P.S. Environmental effects of manganese and proposed freshwater guidelines to protect aquatic life in British Columbia. Columbia, University of British Columbia, 1999. 119p. (Tese de Mestrado)
- RESENDE, M. Mineralogy, chemistry, morphology and geomorphology of some soils of the Central Plateau of Brazil. West Lafayette, Purdue University, 1976. 237p. (Tese de Doutorado)
- RESENDE, M.; CURI, N. & LANI, J.L. Reflexões sobre o uso dos solos brasileiros. In: ALVAREZ V., V.H.; SCHAEFER, C.E.G.R.; BARROS, N.F.; MELLO, J.W.V. & COSTA, L.M., eds. Tópicos em ciência do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. v.2. p.593-644.
- RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J.C. & REZENDE, S.B. Mineralogia de solos brasileiros: Interpretação e aplicações. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2005. v.1. 192p.
- ROSS, 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.
- SANTOS, A.B.; PRABHU, A.S.; FERREIRA, E. & FAGERIA, N.K. Fertilização silicatada na severidade de brusone e na incidência de insetos-praga em arroz irrigado. *R. Bras. Eng. Agríc. Amb.*, 13:537-543, 2009.
- SHINZATO, E. & CARVALHO FILHO, A. Pedologia. In: BRASIL. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. Projeto APA Sul RMBH: Estudos do meio físico. Belo Horizonte, 2005. v.5. partes A-B. (Série Programa Informações Básicas para a Gestão Territorial - GATE)
- TAYLOR, R.M.; MCKENZIE, R.M. & NORRISH, K. The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils. *Austr. J. Soil Res.*, 2:235-248, 1964.
- ZELAZNY, L.W. & WHITE, G.N. The pyrophyllite-talc group. In: DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. Minerals in soil environments. 2.ed. Madison, Soil Science Society of America, 1989. p.527-550.