

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: amaury@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@dc.s.ufla.br, jmarques@dc.s.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: toujaguez@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 colóides desorganizados. Na maioria dos solos, os óxidos de Mn ocorrem como partículas finamente dispersas, mas também podem ser observados na forma de revestimentos (mangãs) 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 (Mn⁴⁺), manganita (Mn³⁺), psilomelano (Mn⁴⁺ e Mn²⁺) e rodocrosita (Mn²⁺). A birnessita (Mn²⁺) 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 lithiophorite (Mn⁴⁺ e Mn³⁺) e seguidos pela hollandita (Mn⁴⁺ e Mn³⁺), com ocorrências isoladas de pirolusita e todoroquita (Mn⁴⁺ e Mn³⁺) (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, destorroadas 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 tamisação (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

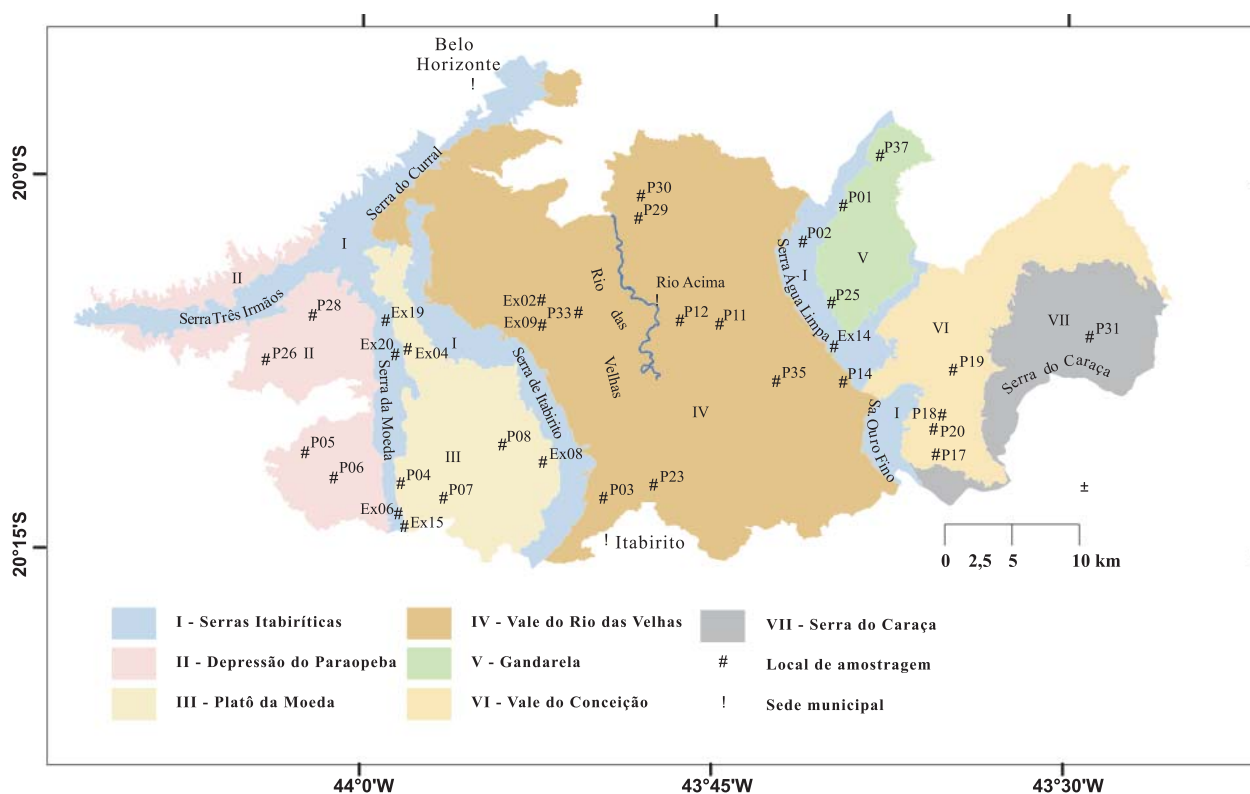


Figura 1. Localização geográfica do Quadrilátero Ferrífero (MG) e dos locais de amostragem.

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 Háptico perférrico; LVj: Latossolo Vermelho perférrico; LVwf: Latossolo Vermelho acriférrico; CXdf: Cambissolo Háptico distróférrico; LVw: Latossolo Vermelho ácrico; LVAj⁽²⁾: Latossolo Vermelho-Amarelo perférrico. ⁽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 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de NaHCO_3 ; $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ 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 ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ 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	Argila				
	g kg ⁻¹									%		g cm ⁻³
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.

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 —————				
											————— % —————				
											————— mg kg ⁻¹ —————				
											————— g kg ⁻¹ —————				
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							

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 Sulfúrico Mn	Ataque Triácido Mn	Mn _d		Mn _o	Mn _o /Mn _d
					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.: 1ª 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, conseqüentemente, 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 concrecionário (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	
Oxissolos	África do Sul	46,700	Dowding & Fey (2007)
Oxissolos	África do Sul	58,300	Dowding & Fey (2007)
Oxissolos	Austrália	1,350–4,250	Kabata-Pendias & Pendias (2001)
Oxissolos	China	0,200–3,000	Kabata-Pendias & Pendias (2001)
Oxissolos	Madagascar	0,850–3,400	Kabata-Pendias & Pendias (2001)
Oxissolos 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)

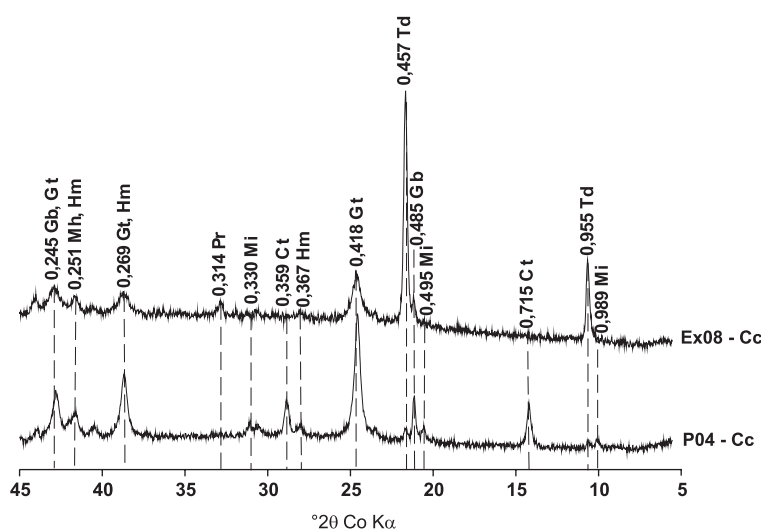


Figura 2. Difratogramas de raios X da fração argila orientada de amostras dos horizontes C de solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso, do Platô da Moeda. Números representam espaçamento d em nm. Td: todoroquita; Gt: goethita; Hm: hematita; Pr: pirolusita; Mh: maghemita; Mi: mica; Ct: caulinita; Gb: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

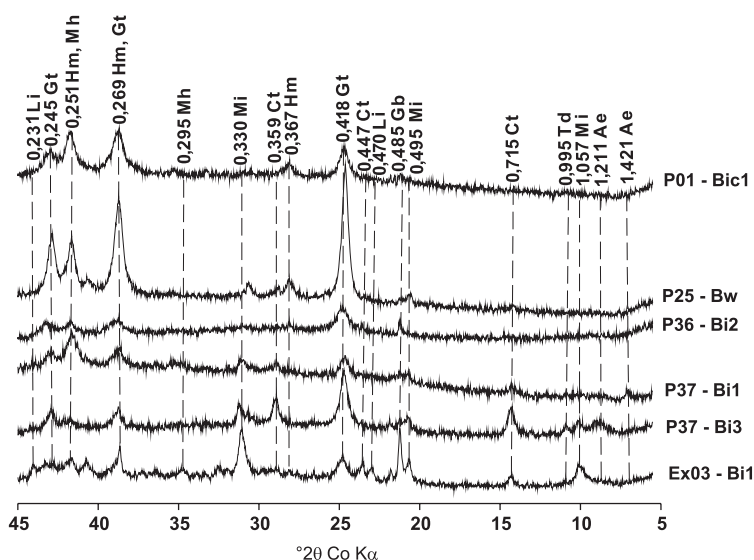


Figura 3. Difratogramas de raios X da fração argila orientada de amostras de solos desenvolvidos de dolomito ferruginoso, do ambiente Gandarela. Números representam espaçamento d em nm. Gt: goethita; Hm: hematita; Mh: maghemita; Ae: argilominerais 2:1 expansivos; Td: todoroquita; Ct: caulinita; Mi: mica;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

(Mn⁴⁺). 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 ao 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).

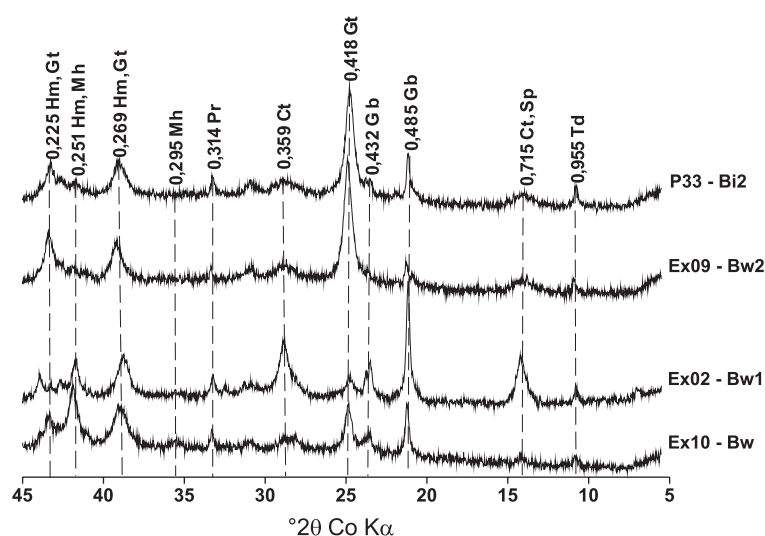


Figura 4. Difratogramas de raios X da fração argila orientada de solos desenvolvidos de serpentinito, do Complexo Córrego dos Boiadeiros. Números representam espaçamento d em nm. Td: todoroquita; Ct: caulinita; Sp: serpentina; Gb: gibbsita; Gt: goethita; Pr: pirolusita; Hm: hematita; Mh: maghemita.

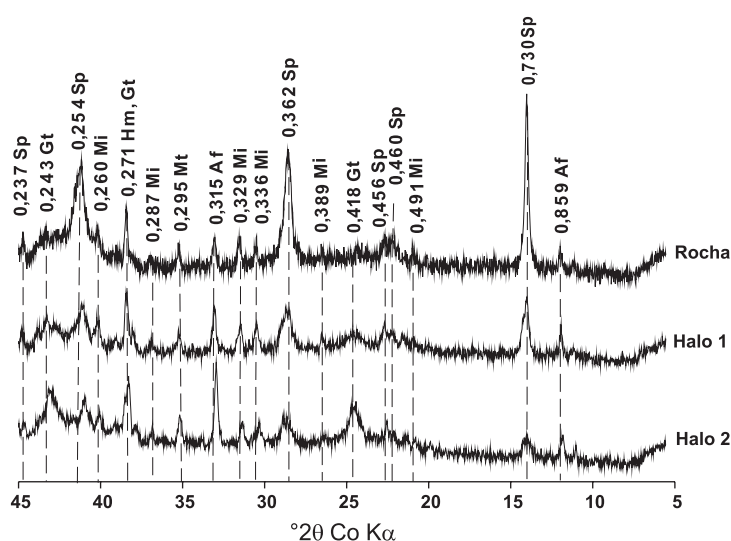


Figura 5. Difratogramas de raios X do serpentinito e halos de intemperismo, Complexo Córrego dos Boiadeiros, Quadrilátero Ferrífero. Números representam espaçamento d em nm. Af: anfibólio; Mt: maghemita; Sp: serpentina; Gt: goethita; Hm: hematita; Mi: mica; halo 1: interno, coloração esverdeada; halo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

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 Soil Poll.*, 120:347-358, 2000.
- 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.