



**Universidade Estadual de Maringá**

---

**PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**JULIANA FORTUNATO**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE CONCREÇÕES DE FERRO POR  
EFEITO MÖSSBAUER E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

**MARINGÁ**

**2014**

**JULIANA FORTUNATO**

**CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DE CONCREÇÕES DE FERRO POR  
EFEITO MÖSSBAUER E DIFRATOMETRIA DE RAIOS X**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para aquisição do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa

**MARINGÁ**

**2014**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca UniCesumar, Maringá, PR, Brasil)

F331c **FORTUNATO**, Juliana

**Caracterização Mineralógica de Concreções de Ferro por Efeito Mössbauer e Difratomia de Raios X.** Juliana Fortunato. Maringá-Pr.: UEM., 2014.  
84p.

**Mestrado em Física**

Orientador: Profa. Dra. Andrea Paesano Júnior  
Coorientador: Antonio Carlos Saraiva da Costa

1. Concreções de Ferro. 2. Goethita. 3. Espectroscopia Mossbauer.  
4. Difratomia de Raios X. Universidade Estadual de Maringá-UEM. I. Título.

CDD 22ª Ed. 530

NBR 12899 - AACR/2

## AGRADECIMENTOS

- Aos professores Dr. Andrea Paesano Júnior, meu orientador, e Dr. Antonio Carlos Saraiva da Costa, meu coorientador, pela compreensão, dedicação, orientação segura, e pela oportunidade de levar este trabalho a um bom término;
- Ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade concedida;
- Aos meus pais, pelo amor, carinho, apoio e incentivo nos estudos;
- Aos amigos do mestrado, Lilian, Glecilla, Maike e Tayla, pela amizade e cooperação acadêmica e a todos em geral que fizeram parte desta caminhada;
- A minha amiga Renata, pela amizade e incentivo.
- A todos os companheiros do Grupo de Materiais Especiais, pelas importantes sugestões que muito acrescentaram a essa pesquisa;
- Aos colegas do Laboratório de Química e Mineralogia de Solos (LQMS), em especial, meu amigo Rodolfo, pelo companheirismo durante o período de trabalho;
- A Capes pelo apoio a pesquisa e pelo suporte financeiro;
- Enfim, a todas as pessoas, que direta ou indiretamente contribuíram para que esse trabalho fosse realizado, meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Foi estudada a mineralogia de uma série de materiais concrecionários, provenientes de duas diferentes classes de solos do Paraná. A série das amostras naturais foi composta por seis diferentes concreções de um NITOSSOLO VERMELHO Latossólico (horizontes A e BW) e outras seis concreções de um LATOSSOLO VERMELHO férrico (horizontes A e BWC). As amostras foram caracterizadas por análise química, difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente e em 25 K. Os resultados revelaram que o ferro é o elemento metálico majoritário em todas as concreções, embora outros metais como alumínio, manganês e outros existam em frações mínimas (<1%). Do ponto de vista estrutural, a goethita apresentou-se como a principal fase, mas caulinita e hematita foram identificadas em duas concreções. Os espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, para a maior parte das amostras naturais, apresentam simultaneamente um dubleto e uma distribuição de campo magnético hiperfino, ambos pertencentes à fase goethita. Observou-se que todos os espectros obtidos em 25 K apresentam desdobramento magnético, tendo sido ajustados com dois sextetos discretos. Estes dois sextetos foram atribuídos a regiões da goethita, magneticamente diferentes. Considerando os teores do ferro, de outros metais e as fases minerais identificadas nas concreções, que pouco variam de amostra para amostra, não foi possível estabelecer nenhuma correlação entre a mineralogia e a classe ou horizonte dos solos onde as mesmas foram coletadas.

Palavras-chave: concreções de ferro; goethita; espectroscopia Mössbauer; difratometria de raios X.

## **ABSTRACT**

The mineralogy of a variety of concretionary materials from two different classes of Paraná soil was studied. The series of natural samples consisted of six different concretions of a NITOSSOLO VERMELHO Latossólico (horizons A and BW) and six other concretions of a LATOSSOLO VERMELHO férrico (horizons and BWC). The samples were characterized by chemical analysis, X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy at room temperature and at 25 K. The results indicated that iron is the most common metallic element at all concretions, although other metals such as aluminum, manganese and others exist in minimal fractions (<1%). From a structural point of view, goethite was present as the main phase, but kaolinite and hematite were identified at two concretions. For the majority of the natural samples, the Mössbauer spectra obtained at room temperature simultaneously exhibited a doublet and a hyperfine magnetic field distribution, both belonging to the goethite phase. In two samples, a discrete sextet was overlapped, with hyperfine parameters comparable to those of hematite to make the adjustment. It was observed that the spectra obtained at 25 K presented magnetic splitting and was fitted with two discrete sextets. These two sextets were assigned to regions of magnetically different goethite. Considering the iron, other metals contents and the mineral phases identified in the concretions, which varied little from sample to sample, it was not possible establish any correlation between the mineralogy and the class or horizon of the soil where they were collected.

**Keywords:** iron concretions; goethite; Mössbauer spectroscopy; X-ray diffraction

## Sumário

RESUMO .....	5
ABSTRACT .....	6
1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
2.1 Aspectos gerais sobre o solo.....	9
2.2 Sistemas de classificação de solos .....	12
2.3 Óxidos de ferro .....	14
2.4 Nódulos e concreções minerais.....	15
2.4.1 Composição química e mineralógica .....	17
2.4.2- Difractometria de raios X em concreções.....	20
2.4.3 Espectroscopia Mössbauer em concreções e nódulos.....	24
2.5- Goethita .....	26
2.5.1 - Aspectos gerais .....	26
2.5.2 Espectroscopia Mössbauer da goethita .....	29
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	38
3.1. Seleção e coleta das concreções.....	38
3.2. Técnicas de caracterização.....	39
3.2.1 Análise química.....	39
3.2.2 Difractometria de raios X.....	40
3.2.3 Espectroscopia Mössbauer .....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
4.1 Análise química .....	43

4.2 Difração de raios X.....	45
4.3 Espectroscopia Mössbauer.....	51
5. CONCLUSÕES.....	69
6. REFERÊNCIAS.....	70
ANEXO I.....	76



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração do corpo solo, <i>pedon</i> , perfil e seus horizontes (LEPSCH, 2011) .....	10
Figura 2- Exposição do perfil em um barranco ou trincheira (LEPSCH, 2011).....	11
Figura 3- Perfil hipotético de solo com horizontes dominantes (horizontes O, A, E, B, C, e R) (SPRECHER, 2000) (tradução nossa).....	12
Figura 4 - Estrutura da hierarquia do atual Sistema de Classificação dos Solos. Das seis categorias apenas quatro têm suas classes estabelecidas (p. ex.: Nitossolo, Nitossolo Vermelho, etc.) Adaptado (LEPSCH, 2011).....	13
Figura 5 -Exemplos de diferentes tamanhos de concreções esféricas de óxido de ferro (CHAN, ORMO, <i>et al.</i> , 2007).....	18
Figura 6 - Difrátogramas de raios X das concreções de ferro e manganês, após concentração de óxidos de ferro (Gt - goethita; Qz - quartzo; Lt - litiophorita) (OLIVEIRA, KER, <i>et al.</i> , 2001) .....	21
Figura 7- Difrátogramas de concreções estudadas por Zhang e Karathanasis (ZHANG e KARATHANASIS, 1997) .....	22
Figura 8 - Padrão de raios-X dos nódulos de Fe-Mn. Simbologias: Qtz -quartzo; Kf-K-feldspato; Pl-plagioclásios; M-mica; K-caulinita; S-esmectita; M-S mica-esmectita; M-V-mica-vermiculita; M-V-S- mica-vermiculita esmectítica; Gth-goethita; Td-todorokita; Zn-zincita (padrão interno) (SZYMANSKI, SKIBA e BLACHOWSKI, 2014).....	23
Figura 9 - Padrão de raios-X dos nódulos de Fe-Mn.Simbologia: Qtz -quartzo; Kf-K-feldspato; Pl-plagioclásios; M-mica; Gth-goethita; Mn- manganita; Td-todorokita; Zn-zincita (padrão interno) (SZYMANSKI, SKIBA e BLACHOWSKI, 2014).....	23
Figura 10 - Espectros Mössbauer das amostras MA2, MA5, MC, MI e MQ medidos nas temperaturas de 298K e 83K - Adaptado (SOUZA, 1982) .....	24
Figura 11 - Estrutura cristalina da goethita (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013) .....	27

Figura 12 - – Espectros Mössbauer para goethita sintética em (a) 18 °C, (b) 110 °C, (c) 130 °C, (d) 135 °C e (e) 18° C após aquecimento (FORSYTH, HEDLEY e JOHNSON, 1968) .....	30
Figura 13 - Espectros Mössbauer em temperatura ambiente ajustados com distribuições de campo magnético hiperfino. (a) Goethita natural com partículas de tamanho grande; (b) amostra sintética pura com 55nm; (c) amostra sintética pura com 19 nm; (d) amostra sintética dopada com Si com 23 nm - Adaptado (MURAD, 1982) .....	31
Figura 14 - Espectros Mössbauer em temperatura ambiente de goethitas puras com diferentes dimensões de cristalitos médios no plano (111), MCD111: (a) 54,4 nm, (b) ~44,3 nm, (c) 19,1 nm (d) 17,8 nm; e goethitas substituídas com Al com MCD111=30nm com diferentes teores de Al substituído (e) 4,7%; (f) 9 %; (g) 12,4% e (h) 15,7%. (VANDENBERGHE R. E., DE GRAVE E., 2013) .....	32
Figura 15 - (a) Espectro Mössbauer (TA) de goethita com cristalinidade pobre ajustado com dois dubletos. (b) Distribuição quadrupolar em uma amostra de goethita, lepidocrocita e ferridrita - Adaptado (YOSHIDA e LANGOUCHE, 2013) .....	33
Figura 16 - Espectro Mössbauer (TA) de uma goethita realivamente bem cristalizada com correspondente distribuição de campo magnético hiperfino (VANDENBERGHE e GRAVE, 1986).....	33
Figura 17 - Espectros Mössbauer em temperatura ambiente para amostras com substituições com teores de Al de 0,00 (a), 0,05 (b), 0,09 (c), 0,12 (d) (MURAD e SCHWERTMANN, 1983) .....	35
Figura 18 - Espectros Mössbauer, em TA e 4,2K, das amostras BL44 (a) e BL50 (b) (BERQUÓ, IMBERNON, <i>et al.</i> , 2007). .....	37
Figura 19 – Áreas selecionadas para coleta das concreções. TR1(NITOSSOLO VERMELHO Latossólico) - Assis Chateaubriand; TR3 (LATOSSOLO VERMELHO férrico) - Marechal Cândido Rondon.....	38
Figura 20 - Difrátômetro de raios X utilizado na análise estrutural .....	40
Figura 21 - Espectrômetro Mössbauer para a fonte de <sup>57</sup> Fe.....	41

Figura 22 - Criostato utilizado na realização de medidas em baixas temperaturas.....	42
Figura 23 - Difractogramas de raios X das amostras TR1-A-0-25-1 (a), TR1-A-0-25-2 (b) e TR1-A-0-25-3 (c) .....	46
Figura 24 - Difractogramas de raios X das amostras TR1-BW-160-240-1 (a), TR1-BW-160-240-2 (b) e TR1-BW-160-240-3 (c) .....	47
Figura 25 - Difractogramas de raios X das amostras TR3-A-0-25-1 (a), TR3-A-0-25-2 (b) e TR3-A-0-25-3 (c) .....	48
Figura 26- Difractogramas de raios X das amostras TR3-BWC-320-390-1 (a), TR3-BWC-320-390-2 (b) e TR3-BWC-320-390-3 (c) .....	49
Figura 27 - Difractograma de raios X da amostra de goethita sintética.....	50
Figura 28- Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR1-A-0-25-1 (a), TR1-A-0-25-2 (b) e TR1-A-0-25-3 (c).....	53
Figura 29- Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR1-BW-160-240-1 (a), TR1-BW-160-240-2 (b), e TR1-BW-160-240-3 (c) .....	54
Figura 30 - Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR3-A-0-25-1 (a), TR3-A-0-25-2 (b) e TR3-A-0-25-3 (c).....	55
Figura 31 - Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR3-BWC-320-390-1 (a), TR3-BWC-320-390-2 (b) e TR3-BWC-320-390-3 (c) .....	56
Figura 32 - Espectro Mössbauer obtidos em TA para a goethita sintética.....	57
Figura 33 - Espectros Mössbauer obtidos a 25K, para as amostras TR1-A-0-25-1 (a) e TR1-BW-160-240-1(b).....	63
Figura 34 - Espectros Mössbauer obtidos a 25K, para as amostras TR1-A-0-25-2 (a) e TR1-A-0-25-3 (b).....	64
Figura 35 - Espectros Mössbauer obtidos a 25K, para as amostras TR3-A-0-25-2 (a) e TR3-320-390-1 (b).....	65

Figura 36 - Espectro Mössbauer obtido a 25K para a goethita sintética..... 66

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Revisão da literatura sobre a composição mineralógica de concreções e nódulos de Fe-Mn em solos (GASPARATOS, 2012).....	19
Tabela 2 - Parâmetros hiperfinos para as amostras MA2, MA5, MC, MI e MQ - Adaptado (SOUZA, 1982).....	25
Tabela 3- Substituição isomórfica do Fe por outros cátions na goethita -Adaptado (COSTA e BIGHAM, 2009) .....	28
Tabela 4 - Resumo dos parâmetros hiperfinos para goethita. S - sexteto, Coll S- sexteto colapsando, D - dubleto, f- valor fixado no ajuste (VANDENBERGHE R. E., DE GRAVE E., 2013).....	34
Tabela 5 - Parâmetros dos espectros Mössbauer resgistrados para uma série de amostras de goethitas sintéticas e natural (BROZ, REIMAN e SEDLAK, 1990).....	36
Tabela 6 - Parâmetros hiperfinos das amostras BL44 e BL50. Campo magnético máximo ( $B_{HF}$ ), deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e proporções relativas das componentes 1 (goethita) e 2 (dubleto ou hematita) (BERQUÓ, IMBERNON, <i>et al.</i> , 2007) .....	37
Tabela 7 - Identificação das concreções estudadas .....	39
Tabela 8 - Fases identificadas e respectivas fichas do JCPDS.....	41
Tabela 9 - Teores totais (ataque sulfúrico) de ferro (Fe) e cátions substituintes (Al, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cr) das concreções do NITOSSOLO VERMELHO (TR1) e do LATOSSOLO VERMELHO (TR3) e seus respectivos horizontes.....	43
Tabela 10 - Fases identificadas nas diferentes concreções estudadas.....	50

Tabela 11 - Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras estudadas .....	60
Tabela 12 - Ângulo entre a direção do campo magnético hiperfino e o eixo Z principal do GCE no sítio do ferro da goethita presente nas diferentes concreções .....	61
Tabela 13 - Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais obtidos à 25K para algumas concreções .....	67

# 1. INTRODUÇÃO

Concreções e nódulos de Fe-Mn foram observados em oceanos, lagos e solos, sendo relativamente comuns em solos de todo mundo (GASPARATOS, 2012). Em solos, as concreções formam-se gradativamente nos processos pedogenéticos do solo em longo prazo e refletem as características específicas da formação do solo atual. A sua forma, estrutura e composição elementar são produtos do solo; formação e condições ambientais. Portanto, as características de composição e distribuição são elementares nas concreções e nódulos de Fe-Mn (CHAN, ORMO, *et al.*, 2007).

Os nódulos de ferro são de grande importância na distribuição dos elementos químicos no solo, pois refletem características específicas em um determinado período da formação do solo e servem como testemunhas objetivas de diagnósticos. O estudo da acumulação de microelementos, através da formação dos nódulos, permite revelar seu efeito em ciclos migratórios de elementos na pedosfera e avaliar sua contribuição para o processo de autopurificação do solo. Os resultados dos estudos e das propriedades dos nódulos de ferro podem ser interessantes para especialistas em ciência do solo, agroquímica, geoquímica, ecologia, entre outros (TIMOFEEVA e GOLOV, 2010)

A difratometria de raios X, em conjunto com técnicas de análise química, é corriqueiramente utilizada pelos cientistas de solo, sendo uma ferramenta imediata de análise mineralógica. No entanto, a baixa concentração elementar ou o tamanho das partículas de minerais ferruginos comuns em solos, como a hematita e a goethita, limita seu valor analítico. Outras técnicas físicas, como a espectroscopia Mössbauer, podem ser mais apropriadas para caracterizar os óxidos de ferro dos solos, sendo que esta é capaz não só de distinguir entre estados eletrônicos dos elementos em estudo bem como também dar informações sobre a natureza dos compostos (PARTITI, 2005).

O estudo das propriedades químicas e físicas de concreções é útil para inferir o comportamento, utilidade e gênese dos solos onde se encontram. Neste sentido, no presente trabalho foram caracterizados materiais concrecionários de duas diferentes regiões do Estado do Paraná, situadas nos municípios de Assis Chateaubriand e Marechal Cândido Rondon,

utilizando-se análise química, difração de raios X e, principalmente, a espectroscopia Mössbauer. O objetivo foi a identificação de fases ferruginosas existentes nestas concreções que, em conjunto com outras áreas da ciência dos solos, pode ser de grande importância para entender o processo de formação desses solos, o que seria um extensão do presente trabalho.

De acordo com o objetivo acima exposto o presente trabalho foi estruturado em quatro capítulos. Capítulo 2 – Revisão bibliográfica, onde são apresentados alguns aspectos gerais sobre solos, nódulos e concreções, e dados da literatura sobre técnicas de difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. No capítulo 3 descreve-se a seleção e coletas das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas. Os resultados obtidos, apresentados e discutidos estão descritos no capítulo 4. Finalmente, o Capítulo 5 é dedicado à apresentação das conclusões do trabalho.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1 Aspectos gerais sobre o solo**

O solo é uma coleção de corpos naturais, constituídos por material sólido, líquido e gasoso tridimensional e dinâmico. A matéria mineral é formada por minerais que ocupam a maior parte do manto superficial das extensões continentais do nosso planeta. Além da matéria mineral, os solos contém matéria viva e podem ser vegetados na natureza onde ocorrem e, eventualmente, terem sido modificados por interferências antrópicas (EMBRAPA, 2013).

O solo é um corpo tridimensional, pois possui volume dado pelas duas dimensões superficiais, que lhe conferem uma área superficial, e por uma dimensão vertical, que lhe confere profundidade. Este volume tem como limite superior a atmosfera, os limites laterais são contatos com corpos d'água superficiais, rochas, gelo, áreas com coberturas de materiais detríticos inconsolidados, aterros ou terrenos sob espelhos d'água permanentes. O limite inferior do solo não pode ser definido precisamente (EMBRAPA, 2013), (OLIVEIRA, 1972) (IBGE, 2007).

O solo apresenta anisotropia, isto é, suas propriedades físicas, químicas e mineralógicas, assim como suas características morfológicas, não são idênticas em todas as direções, estes fatores se traduzem no aparecimento de vários horizontes componentes dos perfis dos solos - anisotropia vertical, e na existência de solos diferentes entre si - anisotropia horizontal (OLIVEIRA, 1972).

Ao examinar o solo a partir da superfície, encontram-se seções aproximadamente paralelas, organizadas em camadas conhecidas como horizontes que se distinguem do material de origem inicial, como resultado de adições, perdas, transformações e translocações de energia e matéria, que ocorrem ao longo do tempo e sob a influência dos fatores clima, organismos e relevo (EMBRAPA, 2013).

De acordo com o manual técnico de pedologia (IBGE, 2007), entende-se que o horizonte seja uma seção de constituição mineral ou orgânica, à superfície do terreno ou



aproximadamente paralela a esta, parcialmente exposta no perfil e dotada de propriedades geradas por processos formadores do solo que lhe confere características de inter-relacionamento com outros horizontes componentes do perfil, dos quais se diferencia em virtude de diversidade de propriedades, resultantes da ação da pedogênese.

O corpo tridimensional que representa o solo é chamado de *pedon*. A face do *pedon* que vai da superfície ao contato com o material de origem é o perfil de solo, sendo avaliado em duas dimensões e perfazendo uma área mínima que possibilite estudar a variedade de atributos, propriedades e características dos horizontes ou camadas do solo (EMBRAPA, 2013), conforme Figura 1.

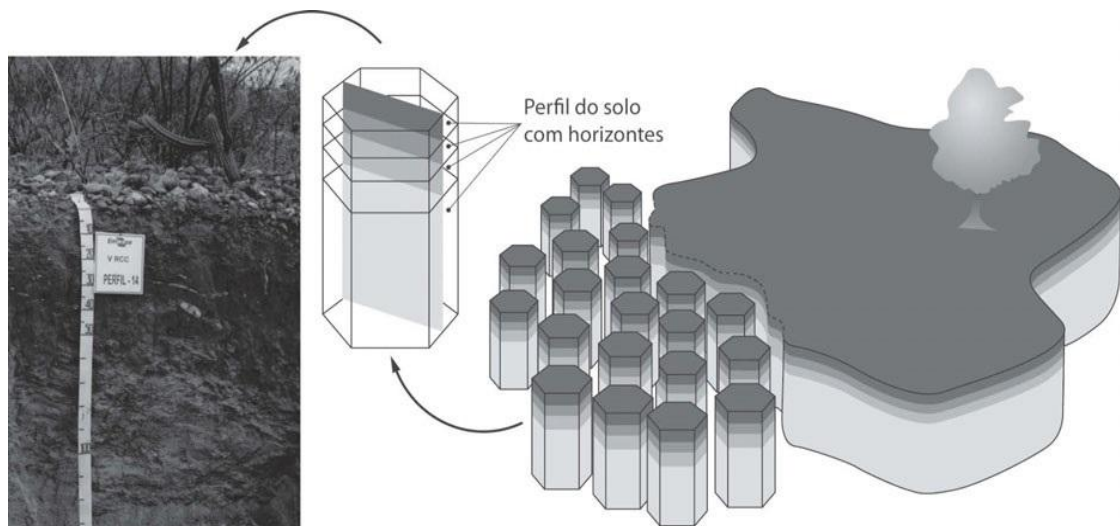


Figura 1- Ilustração do corpo solo, *pedon*, perfil e seus horizontes (LEPSCH, 2011)

Para expor os horizontes do solo para estudo os pedólogos costumam cavar uma grande trincheira, que geralmente tem 1-2 metros de profundidade e possui cerca de um metro de largura. A seção vertical, que expõe um conjunto de horizontes no talude da trincheira, é chamada de perfil de solo (BRADY e WEIL, 2013).

O perfil do solo (Figura 2) é a coleção de todos os horizontes genéricos, das camadas orgânicas da superfície e do material abaixo do *solum* que são resultados da gênese e influenciam o comportamento do solo (OLIVEIRA, 1972). Constitui-se de uma secção vertical que, partindo da superfície aprofunda-se até onde chega a ação do intemperismo, mostrando, na maioria das vezes, uma série de camadas dispostas horizontalmente, denominadas horizontes.

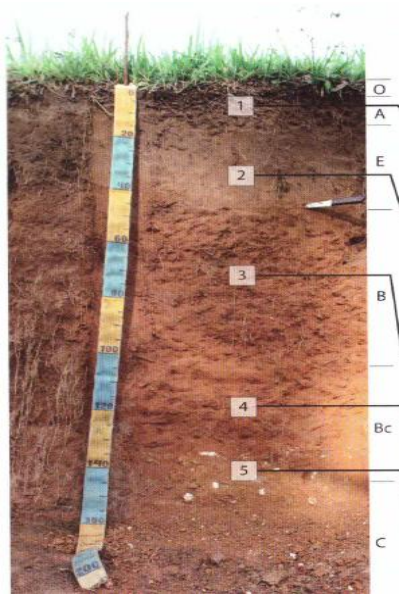


Figura 2- Exposição do perfil em um barranco ou trincheira (LEPSCH, 2011)

Os solos são geralmente separados com base em tipos de horizontes e as propriedades que estes horizontes possuem. As características que podem ser levadas em conta para diferenciação dos horizontes dependem do estado de conhecimento do momento, sendo usados critérios como a textura, cor, consistência, estrutura, atividade biológica, tipo de superfície dos agregados, entre outros fatores. Em casos especiais podem ser utilizados também características não visíveis como as obtidas por análises físicas, químicas e mineralógicas (VIEIRA, 1975).

Os horizontes são diferenciados uns dos outros por diferenças no teor de carbono orgânico, morfologia (cor, textura, etc.), mineralogia e química (pH, estado redox de ferro, etc.). Em termos mais gerais, em solos minerais, a camada superficial do solo é chamada de “horizonte A”, o subsolo de “horizonte B”, o material de origem pouco alterado subjacente de “horizonte C”, e a rocha de “horizonte R” (Figura 3). Pedólogos também reconhecem uma cor clara como “horizonte E”, que pode estar presente entre os horizontes A e B. Solos orgânicos contêm horizontes orgânicos (“horizontes O”). Cada tipo de horizonte dominante (horizontes A, B, C, E e O) é geralmente subdividido em diferentes sub-horizontes. Os solos nomeados são diferenciados uns dos outros com base na presença e sequência destes diferentes sub-horizontes, bem como de fatores externos, tais como clima, regime hídrico e material de origem (SPRECHER, 2000). Na caracterização morfológica de um perfil é usada uma nomenclatura

especial, na qual as letras maiúsculas servem para caracterizar os horizontes típicos e as mesmas letras com índices minúsculos para as subdivisões de cada um (VIEIRA, 1975).

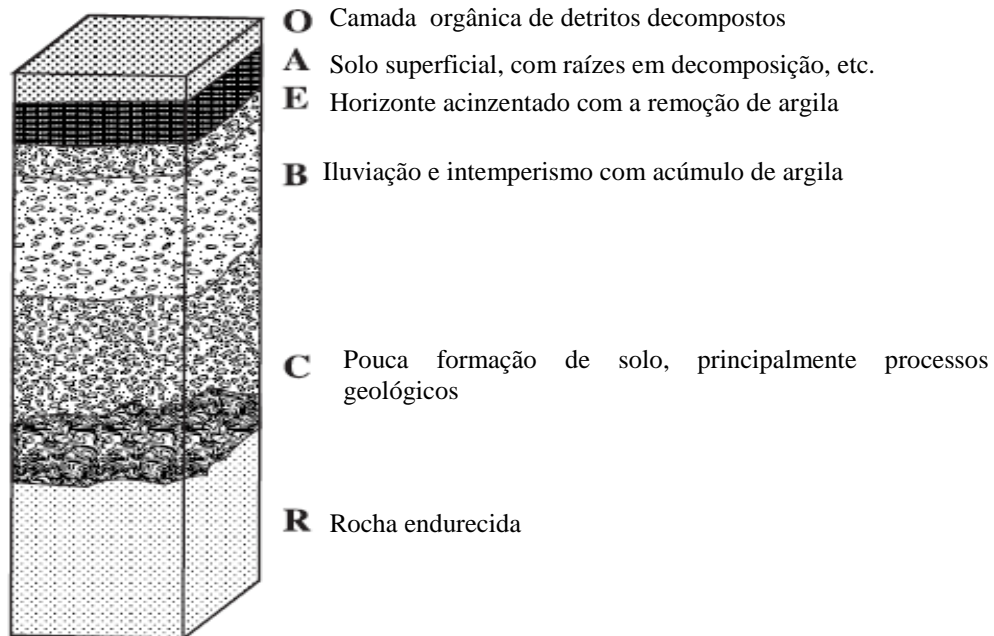


Figura 3- Perfil hipotético de solo com horizontes dominantes (horizontes O, A, E, B, C, e R) (SPRECHER, 2000) (tradução nossa)

Cada tipo de solo possui uma combinação específica de horizonte e/ou camadas, que são influenciados pelos fenômenos físicos e químicos diferenciados que ocorrem no material de origem, em um determinado relevo e período de tempo. Esses fenômenos motivam progressivas transformações de rocha (intemperismo) e, posteriormente, do solo, refletindo na sua morfologia e nos seus atributos físicos, químicos e mineralógicos (BERTOLANI, ROSSI e MENK, 2006).

## 2.2 Sistemas de classificação de solos

A classificação de solos permite que sejam designados nomes, classes de solos, que expressam sinteticamente o que se conhece sobre eles, facilitando a avaliação do seu potencial para exploração agrícola ou não (CAMPOS e QUEIROZ, 2006).

A elaboração do Sistema Brasileiro de Classificação dos Solos (SiBCS) procurou atender especialmente à necessidade de efetuar, nos vários estados brasileiros, levantamentos pedológicos nos níveis exploratórios e de reconhecimento. Baseia-se em dados do Brasil, a maior parte descrita no campo e analisada em laboratórios com métodos estabelecidos pelo Centro Nacional de Pesquisas em Solos da Embrapa (CNPq) (LEPSCH, 2011).

O SiBCS utiliza uma estrutura hierarquizada, em que os solos são separados em classes que se inserem em diferentes níveis categóricos, sendo eles: (i) ordens, (ii) subordens, (iii) grandes grupos, (iv) subgrupos, (v) famílias e (vi) séries (EMBRAPA, 2013) (LEPSCH, 2011).

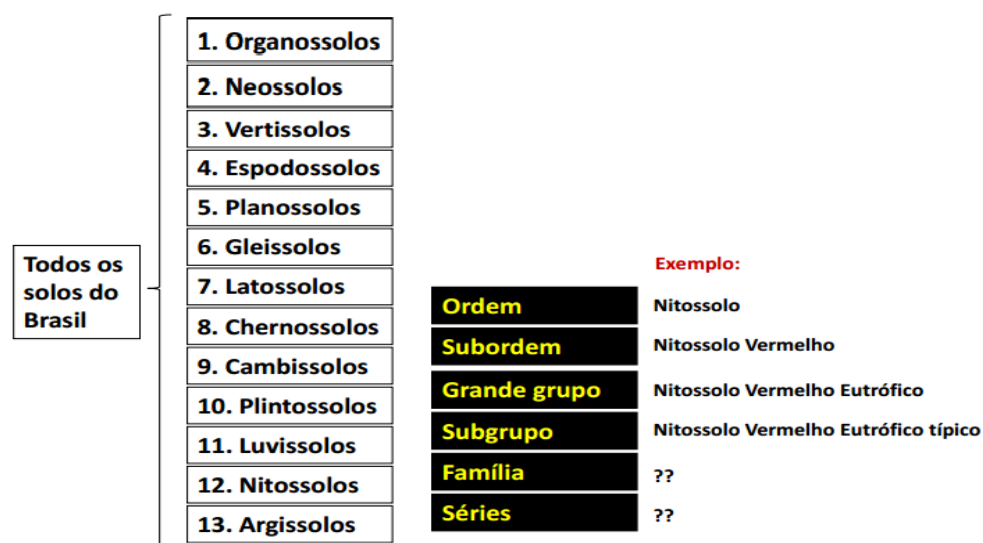


Figura 4 - Estrutura da hierarquia do atual Sistema de Classificação dos Solos. Das seis categorias apenas quatro têm suas classes estabelecidas (p. ex.: Nitossolo, Nitossolo Vermelho, etc.) Adaptado (LEPSCH, 2011)

Os Latossolos são solos em avançado estágio de intemperização, muito evoluídos e profundos (maior que 2 m), resultado de energéticas transformações no material constitutivo. Compreendem uma classe de solos característicos de clima tropical e subtropical, ocupando extensa área do território brasileiro. Têm sequência de horizontes “A”, “B”, “C”, com pouca diferenciação de sub-horizontes e transições difusas ou graduais. Por serem muito intemperizados têm predomínio de caulinita e óxidos de ferro, o que confere, de acordo com a publicação da EMBRAPA, possuem uma acentuada acidez, baixa reserva de nutrientes e toxidez por alumínio para as plantas (LEPSCH, 2011).

Os Nitossolos são solos medianamente profundos, têm fraca diferenciação de horizontes e macroagregados nítidos no horizonte B. Segundo o SiBCS (EMBRAPA, 2013) compreendem solos constituídos por material mineral, com horizonte B nítico imediatamente abaixo de um horizonte A, ou mais raramente, no horizonte E. Apresentam textura argilosa ou muito argilosa desde a superfície do solo, sem aumento significativo de argila em profundidade, possuem estrutura em blocos subangulares ou angulares prismática, de grau moderado ou forte, com cerosidade expressiva e/ou superfícies de compressão nas faces dos agregados e/ou caráter retrátil (EMBRAPA, 2013), (LEPSCH, 2011).

Os perfis de Nitossolos considerados mais típicos apresentam predomínio da cor vermelha em todo o perfil, têm diferenciação gradual entre horizontes, alta a média saturação por bases e desenvolvem-se de rochas básicas, como o diabásio e principalmente, o basalto. Apresentam-se subdivididos em três subordens: Vermelhos, Brunos e Háplicos. Os Vermelhos desenvolvem-se mais de rochas básicas em clima tropical úmido, ocorrem em todo o Brasil, principalmente nos estados do Paraná e São Paulo.

### **2.3 Óxidos de ferro**

O Ferro (Fe) é o quarto elemento químico em abundância na crosta terrestre, representando também um dos elementos de maior presença em muitos minerais que compõem as rochas, e as que possuem o maior conteúdo de ferro são as de origem ígnea.

Os óxidos de ferro, termo aqui empregado para óxidos, (oxi)hidróxidos e hidróxidos de ferro, são o resultado final do processo de intemperismo que ocorre nos minerais que contém ferro. Os óxidos de ferro são encontrados em grandes quantidades na natureza e são os mais abundantes óxidos metálicos presentes nos solos, sendo um dos principais grupos de minerais presentes em solos tropicais altamente intemperizados (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989). Estes minerais estão presentes em solos sob diferentes condições climáticas, em uma ou mais formas e em diferentes níveis de concentração (SAMBATTI, COSTA, *et al.*, 2002).

Os óxidos de ferro no solo são em sua maioria, produtos de neoformação provenientes da alteração de sedimentos e materiais do solo. Esses óxidos formam-se sob influência de diversos fatores ambientais (temperatura, umidade, teor de matéria orgânica, pH e outros) e devido a isto, refletem as condições de pedogênese sob os quais foram cristalizados (PEREIRA e ANJOS, 1999).

Durante o processo de oxidação do ferro divalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ) para a forma trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ), ocorre acúmulo de ferro no solo, pois este tende a se precipitar no solo e sua mobilidade é reduzida na condição de ambiente aeróbio. Presente na forma reduzida, o íon  $\text{Fe}^{2+}$  é solúvel e se movimenta facilmente no solo; sendo parte perdida e parte precipitada na forma de óxidos em locais onde a oxigenação é maior, ou no solo quando as condições passam de redutoras a oxidantes. A continuidade desta precipitação leva a formação das concreções (MOREIRA e OLIVEIRA, 2003).

## **2.4 Nódulos e concreções minerais**

Óxidos de ferro, sílica, carbonatos de cálcio e/ou magnésio, óxidos de manganês, sulfato de cálcio e compostos aluminosos amorfos podem comportar-se como agentes cimentantes. A ação cimentante de alguns destes agentes pode produzir nódulos ou concreções de tamanhos e formas variadas ou, ainda, horizontes cimentados (ROSAS, RIBEIRO e ARAUJO FILHO, 2012). Elementos essenciais ao desenvolvimento das plantas e muito comuns nos solos, o ferro e o manganês, são mais sensíveis às variações das condições redox quando em condições redutoras, tornando-se mais solúveis e mais móveis, tendendo a acumular-se na forma de mosqueados, nódulos e/ou, concreções (OLIVEIRA, KER, *et al.*, 2001). Concreções e nódulos de Fe-Mn foram observados em oceanos, lagos e solos, sendo relativamente comuns em solos de todo mundo (GASPARATOS, 2012).

Nódulos e concreções são corpos cimentados que podem ser removidos intactos do material do solo, sendo formados pela concentração e precipitação de determinados compostos químicos (ROSAS, RIBEIRO e ARAUJO FILHO, 2012). As concreções distinguem-se de nódulos com base em sua organização interna. As concreções apresentam uma estrutura interna

concêntrica devido ao crescimento por deposição de películas sucessivas em torno de um ponto, plano ou linha. Os nódulos não possuem uma organização interna evidente, apresentando formas irregulares e desorganizadas (IBGE, 2007). Sua descrição deve incluir informações sobre a quantidade em que eles ocorrem em cada horizonte/camada, tamanho, dureza, cor e natureza (ROSAS, RIBEIRO e ARAUJO FILHO, 2012).

De acordo com Encyclopedia of Soil Science (CHESWORTH, 2008) as concreções constituem uma concentração cimentada de compostos químicos como carbonato de cálcio, gipsita, ou óxidos de ferro. São geralmente esféricas ou subesféricas, mas podem apresentar forma irregular. Formam-se pela agregação e coesão das partículas dentro de um solo ou de sedimento. Nódulo é definido como um pequeno pedaço de material arredondado, distinto da matriz do solo, formado *in situ* pela deposição de minerais como a calcita e sílica, pirolusita e/ou goethita.

A presença de nódulos de manganês/ferro nos solos é um recurso redoximórfico. Alternâncias de oxidação e redução produzem soluções de manganês ou ferro durante os ciclos de redução e precipitação (como hidróxidos) durante ciclos de oxidação. A presença de um agente de nucleação (um mineral pré-existente, por exemplo), inicia o processo de crescimento nodular (UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 1993).

A essência do processo de formação é associada com a precipitação de elementos de valência variável na solução para aumentar sua concentração. Neste caso, os grãos dos minerais primários do solo cobertos com finas moléculas de dipolo, carregadas negativamente, podem atuar como núcleos que iniciam a adsorção de partículas coloidais, carregadas positivamente, de hidróxidos de ferro e manganês (YARILOVA, 1940), (WINTERS, 1938).

Segundo Timofeeva e Golov (2010) há também um importante papel da microflora do solo na formação de concreções. Verificou-se que o núcleo primário dos nódulos poderia ser criado por micro-organismos, por exemplo, colônias de bactérias de ferro, estimulando a precipitação adicional de elementos formando a concreção. Outro fator sobre a formação dos nódulos é a barreira geoquímica, ou seja, áreas onde a migração dos elementos diminui drasticamente, diminuindo também sua concentração.

A formação dos nódulos ocorre de maneira organizada, primeiro ocorre à acumulação de elementos devido à ação de micro-organismos, então microzonas com grande concentração de células microbianas e diferentes condições redox das que cercam aparecem nos perfis de solo. Por último, ocorre a acumulação de elementos e a cristalização amorfa é intensificada devido à diferença entre as microzonas e as massas de ferro (KOSTENKOV, 1987).

As concreções são formadas por vários elementos químicos provenientes das rochas que lhes deram origem, tendo o ferro uma atenção especial. Na maior parte dos minerais primários silicatos que constituem as rochas ígneas e metamórficas, o ferro se encontra na forma bivalente. Já na forma de óxidos, ele tende a ser encontrado como ferro trivalente. Assim, as concreções ferruginosas associam-se com ambientes ricos em ferro. A sua presença na paisagem é um bom indicador da abundância desse elemento. Na formação das concreções ferruginosas, é necessário ter-se o ferro bivalente que é mais solúvel e mais móvel que o trivalente. Em geral, os óxidos de ferro nessa forma associam-se às rochas sedimentares ou metamórficas. É necessário um ambiente de redução bem ativo, além da presença de água, essencial para transportar o ferro na forma reduzida (COSTA e OLSZEWSKI, 2008).

#### **2.4.1 Composição química e mineralógica**

As concreções formadas em solos não são iguais, pois diferem quanto à forma, tamanho, cor, composição, etc., podendo existir diferenças marcantes no teor e na distribuição de ferro e manganês entre concreções, mesmo dentro de um mesmo perfil de solo (SCHWERTMANN e FANNING, 1976).

As neoformações concrecionárias de Fe-Mn podem ocorrer em solos de diferentes gêneses em várias zonas bioclimáticas (TIMOFEEVA e GOLOV, 2010). Concreções e nódulos de Fe-Mn em solos podem ocorrer de diversas formas, incluindo esférica, oval, subangular, tubular e de forma irregular; com o tamanho que varia de poucos milímetros até alguns centímetros. Sua cor também varia consideravelmente e pode estar associada à composição química (COSTA e OLSZEWSKI, 2008).



Em estudos realizados por Chan *et al.* (2007), concreções encontradas em Navajo Sandstone, no sul de Utah, EUA (Figura 5), apresentam variações de cor, muitas variedades de forma e também abrangem ampla gama de tamanhos (mm a cm) e apresentam diversas estruturas internas (casca, “camadas de cebola”, massiva/sólida). O agente cimentante na concreção pode ser hematita ou goethita, e as vezes ambos.



Figura 5 -Exemplos de diferentes tamanhos de concreções esféricas de óxido de ferro (CHAN, ORMÓ, *et al.*, 2007)

Zhang e Karathanais, em seus estudos sobre concreções de Fe-Mn, observaram que a goethita é o principal óxido de ferro encontrado em concreções de diferentes tamanhos, outros minerais também estão presentes, tais como mica, caulinita e quartzo (ZHANG e KARATHANASIS, 1997).

Em nódulos de manganês encontrados na região do Texas Alabana, foram identificados como principais constituintes a birnessita e a litioforita como principais óxidos de manganês e também a caulinita (UZOUCHUKWU e DIXON, 1986).

Soares (SOARES, 1980) estudando algumas concreções e nódulos da Chapada do Apodi – CE encontrou goethita, quartzo e caulinita como principais minerais nestas concreções; no entanto, o mesmo autor, estudando concreções e nódulos do município de Viçosa – MG encontrou como principais minerais a hematita, a goethita e o quartzo.

Estudos realizados por vários autores mostram que os minerais primários das concreções e nódulos de Fe-Mn são o quartzo, feldspato e mica. As semelhanças mineralógicas entre as concreções e nódulos citados com a matriz de solo circundante indicam sua origem pedogenética e sua formação *in situ* devido à cimentação de materiais do solo por óxidos de

ferro e manganês. A Tabela 1 apresenta uma revisão bibliográfica sobre a composição química e mineralógica de nódulos concreções de Fe-Mn de vários trabalhos de pesquisa publicados em 30 anos (GASPARATOS, 2012).

Tabela 1 - Revisão da literatura sobre a composição mineralógica de concreções e nódulos de Fe-Mn em solos (GASPARATOS, 2012)

	<b>Minerais Primários</b>	<b>Minerais de Argila</b>	<b>Óxidos de Fe</b>	<b>Óxidos de Mn</b>
<b>Gasparatos (2007)</b>	Quartzo, albita	Ilita, caulinita, esmectita	Goethita, ferridrita	Vernadita
<b>Aide (2005)</b>	Quartzo	-	Goethita, ferridrita	-
<b>Cornu et al. (2005)</b>	Quartzo, feldspato, micas	Caulinita	Goethita, ferridrita	-
<b>Vidhana Arachchi et al. (2004)</b>	-	Vermiculita, Ilita, caulinita	Goethita,	Litioforita, birnessita
<b>Gasparatos et al. (2004a)</b>	Quartzo, feldspato	Ilita	Goethita, ferridrita	-
<b>Liu et al. (2002)</b>	Quartzo	Ilita, caulinita	Goethita, ferridrita	Litioforita,
<b>Ram et al. (2001)</b>	Quartzo, feldspato, micas	Caulinita	Goethita, ferridrita, lepidocrocita	Manganita, vernadita
<b>Palumbo et al. (2001)</b>	Quartzo	Caulinita	-	-
<b>Zhang e Karathanasis (1997)</b>	Quartzo, micas	Caulinita	Goethita	-
<b>Sanz et al. (1996)</b>	Quartzo, feldspato, micas, calcita	Clorita	Goethita	Birnessita, vernadita
<b>White e Dixon (1996)</b>	Quartzo, micas	Esmectita, caulinita	-	-
<b>Singh and Gilkes (1996)</b>	Quartzo	Caulinita	Goethita, hematita, magnetita	-
<b>Rhoton et al. (1993)</b>	Quartzo, feldspato	Vermiculita, Ilita, caulinita	Goethita	-
<b>Gaiffe and Kubler (1992)</b>	Quartzo, moscovita, feldspato	Caulinita	Goethita, hematita, magnetita	-

A composição química das concreções é variável, estando o ferro sempre presente, na forma de óxidos como hematita, goethita, maghemita e ilmenita. O alumínio também pode estar presente nas concreções na forma de óxidos e aluminossilicatos como a caulinita. O manganês apresenta-se em forma de nódulos escurecidos. Podem ser encontrados outros elementos químicos como o zircônio, cromo, níquel, cobalto, molibdênio, vanádio e cobre. O silício também pode estar presente como grãos de quartzo e como caulinita (COSTA e OLSZEWSKI, 2008).

#### **2.4.2- Difractometria de raios X em concreções**

Oliveira *et.al* (2001) estudaram concreções coletadas em Jaíba, no norte de Minas Gerais, de horizontes B e BC de Cambissolo Háplico Eutrófico, Cv de Vertissolo Carbonático e Bw de Latossolo Vermelho eutrófico e distrófico. As concreções foram submetidas à análise química e caracterizadas mineralogicamente por difração de raios X (Figura 6). Segundo os autores a cor das concreções, indicou o predomínio de goethita em relação à hematita, fato comprovado pela difração de raios X. Os autores observaram que a caracterização química das concreções revelou o ferro, o silício e o manganês como os principais constituintes. A difração de raios X de concreções estudadas revelou a presença de goethita como óxido de ferro predominante, o que foi associado a um ambiente mais hidromórfico, que favorece a goethita, dificultando a formação de ferridrita. Os pesquisadores concluíram que, além de goethita, a litiophorita, a caulinita e quartzo foram os constituintes secundários revelados pela difratometria de raios X, não apresentando grandes diferenças entre as concreções.

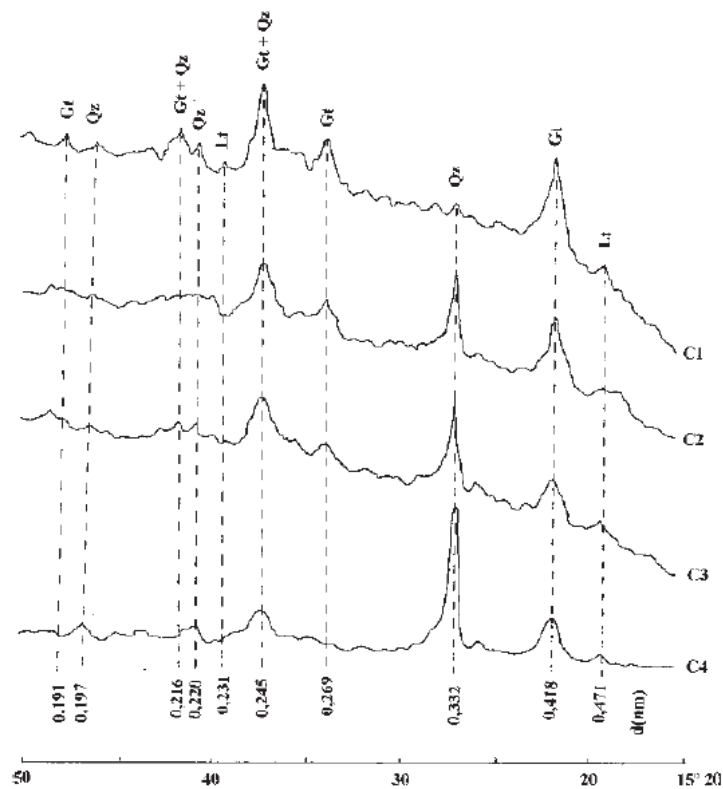


Figura 6 - Difratomogramas de raios X das concreções de ferro e manganês, após concentração de óxidos de ferro (Gt - goethita; Qtz - quartzo; Lt - litiophorita) (OLIVEIRA, KER, *et al.*, 2001)

Zhang e Karathanasis (1997) realizaram um estudo sobre concreções de ferro-manganês, com diferentes tamanhos e cores, encontradas em diferentes horizontes, na região de Kentucky. O objetivo foi o de determinar diferenças na composição física, química e mineralógica e examinar características micromorfológicas e estruturais relacionadas com as características de composição. Goethita foi identificada independentemente do tamanho e cor da concreção. Os autores concluíram que a goethita foi o único mineral óxido de Fe cristalino identificado por DRX (Figura 7) e que os minerais de óxido de manganês não puderam ser detectados devido à natureza difusa dos seus picos e da cristalinidade pobre.

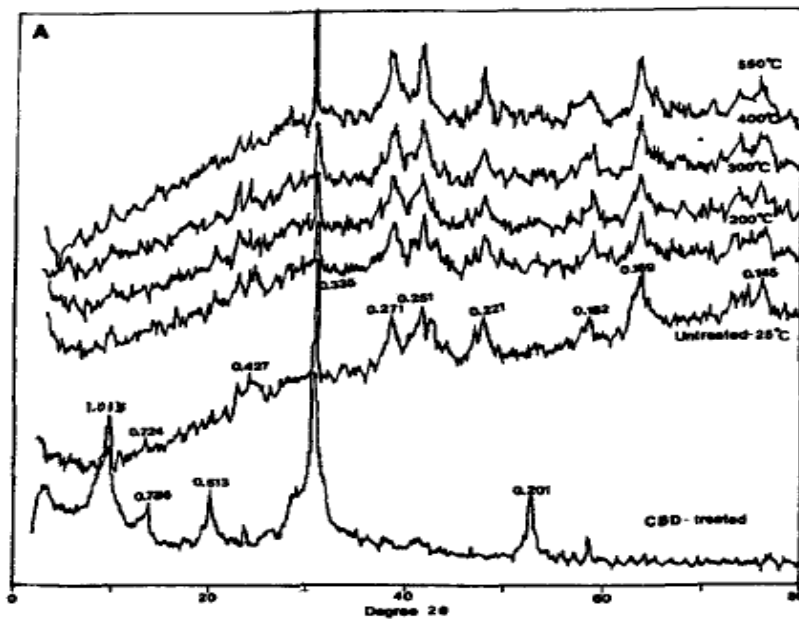


Figura 7- Difratomogramas de concreções estudadas por Zhang e Karathanasis (ZHANG e KARATHANASIS, 1997)

Szymański *et al.* (2014) realizaram estudos sobre nódulos de Fe-Mn encontrados na Polônia, com principal objetivo de determinar a composição mineral destes nódulos utilizando, entre outras técnicas difração de raios-X. Os autores concluíram que os resultados de difratometria de raios X (Figuras 8 e 9) mostraram que os nódulos são compostos principalmente por quartzo, silicatos (K-feldspato, plagioclásios) e filossilicatos (mica dioctaédrica, esmectita, clorita e caulinita), que são impregnadas com óxidos de ferro e manganês. Os minerais de ferro são representados pela goethita e, provavelmente, lepidocrocita. Ambos os minerais de ferro são caracterizados por partículas muito pequenas e de cristalinidade pobre. A goethita ocorre em todos os nódulos de Fe-Mn estudados, prevalecendo claramente sobre a lepidocrocita, que apresenta uma concentração mais elevada apenas nos nódulos da parte inferior do perfil do solo. A manganita e a todorokita representam minerais de manganês; no entanto, todorokita foi observada apenas nos nódulos obtidos a partir de horizontes iluviais dos solos estudados.

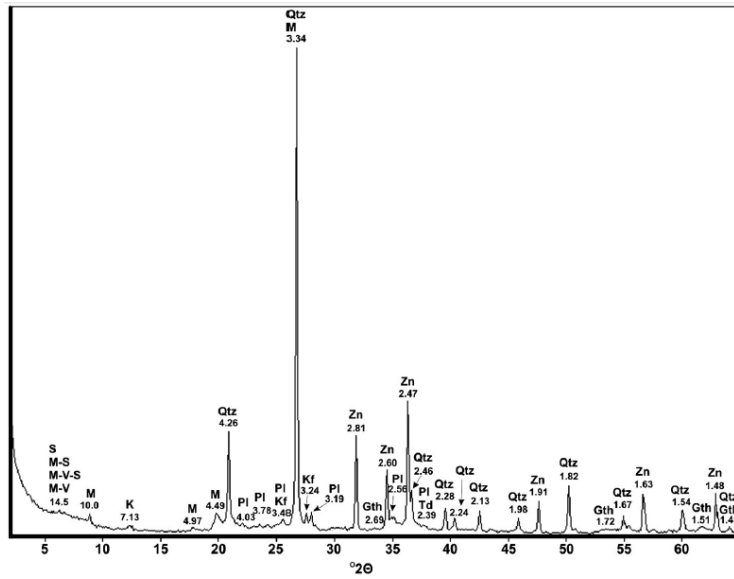


Figura 8 - Padrão de raios-X dos nódulos de Fe-Mn. Simbologias: Qtz -quartzo; Kf-K-feldspato; Pl-plagioclásios; M-mica; K-caulinita; S-esmectita; M-S mica-esmectita; M-V-mica-vermiculita; M-V-S- mica-vermiculita esmectítica; Gth-goethita; Td-todorokita; Zn-zincita (padrão interno) (SZYMANSKI, SKIBA e BLACHOWSKI, 2014)

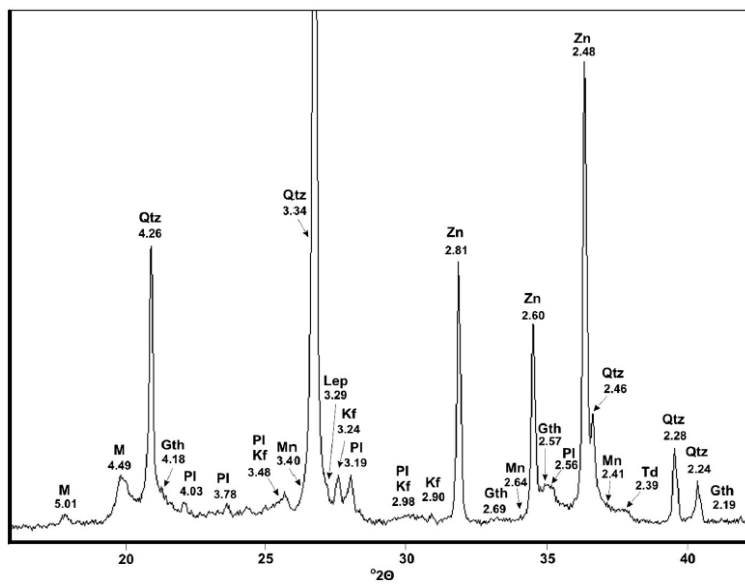


Figura 9 - Padrão de raios-X dos nódulos de Fe-Mn. Simbologia: Qtz -quartzo; Kf-K-feldspato; Pl-plagioclásios; M-mica; Gth-goethita; Mn- manganita; Td-todorokita; Zn-zincita (padrão interno) (SZYMANSKI, SKIBA e BLACHOWSKI, 2014)

### 2.4.3 Espectroscopia Mössbauer em concreções e nódulos

Souza (1982), objetivando estudar mais detalhadamente a composição de fases das concreções estudadas previamente por (SOARES, 1980), utilizou como principal técnica a espectroscopia Mössbauer, com espectros obtidos à temperatura ambiente ( $T = 298 \text{ K}$ ) e à temperatura de  $T = 83 \text{ K}$  (Figura 10).

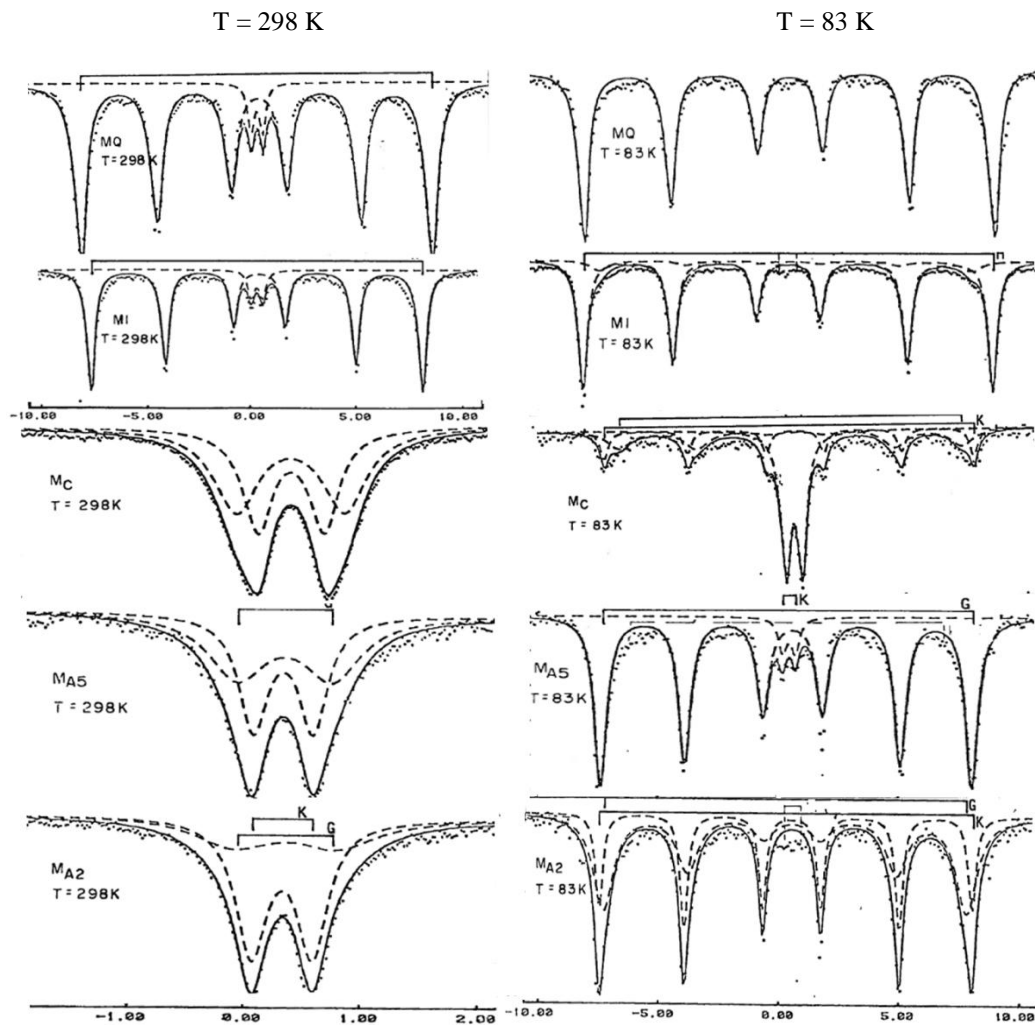


Figura 10 - Espectros Mössbauer das amostras MA2, MA5, MC, MI e MQ medidos nas temperaturas de 298 K e 83 K - Adaptado (SOUZA, 1982)

Tabela 2 - Parâmetros hiperfinos para as amostras MA2, MA5, MC, MI e MQ - Adaptado (SOUZA, 1982)

Amostras	T (K)	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	$\delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$B_{hf}$ (T)	Área Relativa %	
MA2		Goethita (G)				Caulinita (K)				G	K
	298	0,39	0,82	0,89	-	0,36	0,33	0,52	-	35	65
	83	0,27	1,04	0,14	46,8	0,30	0,38	0,12	48,1	61	39
MA5	298	0,37	0,60	0,81	-	0,36	0,30	0,50	-	52	48
	83	0,35	0,62	0,13	47,8	0,45	0,40	0,52	-	95	5
MC	298	0,36	0,40	0,80	-	0,37	0,30	0,49	-	55	45
	83	0,38	1,14	0,11	43,2	0,48	0,50	0,68	-	32	47
						0,34	0,40	0,11	46,6		
MI		Hematita (H)				Caulinita				H	K
	298	0,28	0,47	0,10	48,7	0,38	0,38	0,55	-	92	8
	83	0,35	0,45	0,06	52,6	0,27	0,88	0,14	47,8	89	11
MQ		Hematita				Hematita				H	H
	298	0,38	0,29	0,51	-	0,29	0,68	0,08	48,9	5	95
	83	0,35	0,52	0,04	52,6	-	-	-	-	100	-

Os espectros das amostras MA2 e MA5 coletados à temperatura ambiente, foram ajustados com dois dubletos, o que indica a presença de duas fases magnéticas, sendo a fase com maior desdobramento quadrupolar identificada como goethita substituída (substituição isomórfica por alumínio) e a outra fase apresenta parâmetros da caulinita. À baixa temperatura (83 K), em MA2, os valores obtidos para o campo hiperfino (Tabela 2) atestam a presença de goethita substituída na forma de grãos muito pequenos e de caulinita. A amostra MA5 também apresenta parâmetros da goethita substituída e também de caulinita paramagnética, observados na Tabela 2. Os parâmetros de MC apresentam um valor de quadrupolo menor do que o observado em MA2 e MA5, o que indica uma menor taxa de substituição isomórfica e uma



quantificação maior para a goethita do que para a caulinita. Agora, em 83 K, o caráter magnético ficou evidenciado tanto para goethita quanto para caulinita. A amostra MI, medida a 298 K, apresenta parâmetros de fases ferruginosas que são os mesmos da hematita e da caulinita. Em baixa temperatura, os parâmetros apresentados confirmam a presença de hematita e caulinita. A amostra MQ, medida a 298 K, apresenta um espectro que, além de uma fase magnética não resolvida, tem uma fase característica de hematita substituída, com campo interno de 48,9 T e um dubleto central. Este último é característico de uma fase paramagnética, cujos parâmetros são de hematita substituída, estruturada na forma de grãos muito pequenos. Em baixa temperatura, o espectro mostra claramente a presença de hematita, pela observação do valor do campo hiperfino, mantendo a presença da fase magnética sugerida.

## **2.5- Goethita**

### **2.5.1 - Aspectos gerais**

A goethita é o mineral mais comum dos óxidos de ferro e ocorre em quase todos os ambientes pedogênicos. Ocorre em solos formados a partir de rochas com baixa concentração de ferro em sua composição, em climas regionais mais frios e úmidos ou posições de relevo que facilitam o acúmulo de água ou temperaturas mais baixas. Ainda, a goethita é formada nas primeiras etapas do intemperismo dos minerais primários e acumula, em solos jovens ou em horizontes próximos as rochas (COSTA e BIGHAM, 2009).

A goethita é um mineral antiferromagnético, possui uma estrutura ortorrômbica com cada íon  $\text{Fe}^{3+}$  coordenado com três íons  $\text{O}^{2-}$  e três íons  $\text{OH}^-$ , formando octaedros (Figura 11). É um dos óxidos de ferro termodinamicamente mais estável à temperatura ambiente e é, por conseguinte, o primeiro óxido a se formar ou composto de extremidade de muitas transformações. Entretanto, quando aquecida em temperaturas superiores a 200 °C, sofre desidroxilação para formar hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (COSTA e BIGHAM, 2009), (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013).

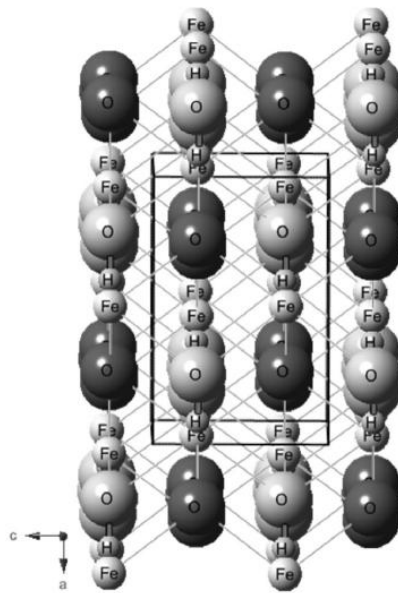


Figura 11 - Estrutura cristalina da goethita (OLIVEIRA, FABRIS e PEREIRA, 2013)

A goethita é normalmente encontrada na natureza como partículas de tamanho pequeno, influenciando o transporte e o destino dos numerosos íons e espécies aquosas. Assim, seu comportamento superficial tem sido amplamente investigado para um considerável número de adsorbatos iônicos ambientalmente relevantes.

Os elementos básicos formadores dos óxidos de ferro são Fe, O e H, entretanto, observa-se que na natureza, esta constituição química simples é praticamente inexistente. Óxidos de ferro naturais muitas vezes apresentam substituição isomórfica por outros cátions, sendo que o ferro e oxigênio podem ser substituídos por outros elementos químicos em suas estruturas. As substituições podem também ser produzidas durante a síntese de óxidos de ferro em laboratório, permitindo que seus efeitos sobre as propriedades físicas sejam estudados (MURAD e SCHWERTMANN, 1983), (COSTA e BIGHAM, 2009).

É grande o número de elementos químicos que substituem o ferro na estrutura cristalina destes minerais, sendo possível supor que se o elemento químico estiver em solução, com condições químicas para formação e mantendo-se as relações de neutralidade do balanço de carga final, este será aceito na estrutura cristalina. Conclui-se então, que a composição química dos óxidos de ferro formados em qualquer local da crosta terrestre reflete, em grande parte, a condição química em que estes minerais foram formados (COSTA e BIGHAM, 2009).

Numerosos autores documentam os efeitos da substituição de metais nos atributos mineralógicos dos óxidos de ferro, sendo que, dentre os vários cátions que podem substituir o  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura dos óxidos de ferro, o  $\text{Al}^{3+}$  apresenta-se mais frequente, o que se explica pela sua abundância na litosfera do solo (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

A substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  é frequente em goethitas naturais, e está relacionada com o fatores como pH, teor de compostos orgânicos, bem como a concentração do  $\text{Al}^{3+}$  no material de origem do solo. A Tabela 3 apresenta outros elementos químicos que também podem apresentar substituição isomórfica do ferro na estrutura da goethita (COSTA e BIGHAM, 2009), (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

Tabela 3- Substituição isomórfica do Fe por outros cátions na goethita -Adaptado (COSTA e BIGHAM, 2009)

Mineral	Cátion substituindo $\text{Fe}^{2+}$ ou $\text{Fe}^{3+}$
Goethita	$\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ , $\text{Co}^{3+}$ , $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Ga}^{3+}$ , $\text{V}^{3+}$ , $\text{Mn}^{3+}$ , $\text{Sc}^{3+}$ , $\text{Ge}^{4+}$ , $\text{Sn}^{4+}$ , $\text{Ti}^{4+}$

Dos minerais de óxidos de ferro, a goethita é o mais frequente em solos e ocorre em quase todo tipo de ambiente do solo (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1977). Em amostras pedogênicas a substituição por  $\text{Al}^{3+}$  na goethita varia até valores próximos de 33% molar. Em solos ácidos ou altamente intemperizados ocorrem substituições elevadas (entre 0,20 e 0,33 mol  $\text{mol}^{-1}$ ), já em solos com condições ambientais redoximórficas ou fracamente ácidos, os níveis de substituição isomórfica são baixos (entre 0,05 e 0,10 mol  $\text{mol}^{-1}$ ). Em Latossolos brasileiros, de maneira geral, os valores de substituição isomórfica variam de 0,15 a 0,36 mol  $\text{mol}^{-1}$  (COSTA e BIGHAM, 2009).

A substituição por  $\text{Al}^{3+}$  causa uma contração da cela unitária, devido ao alumínio apresentar um raio iônico menor do que o apresentado pelo ferro, 0,054 nm e 0,065 nm, respectivamente. Em razão disso, sua estimativa tem sido realizada por difratometria de raios-X, através de regressões obtidas entre as dimensões da cela unitária em goethitas sintéticas e o grau de substituição por  $\text{Al}^{3+}$ . Schulze observou que a contração ocorre em todas as dimensões da cela unitária, sendo regular somente na dimensão c, que decresce linearmente com o aumento da substituição (SCHULZE, 1984).

### 2.5.2 Espectroscopia Mössbauer da goethita

A goethita ( $\alpha$ -FeOOH) apresenta comportamento antiferromagnético abaixo da sua temperatura Néel, estabelecida em torno de 400 K, quando o tamanho do grão é superior a 100 nm. O espectro Mössbauer, em temperatura ambiente (TA), da goethita bem cristalizada com grandes grãos é constituído por um sexteto com linhas finas e simétricas, com parâmetros hiperfinos típicos do  $\text{Fe}^{3+}$  em coordenação octaédrica (SHARMA, KLINGELHOFER e NISHIDA, 2013). Os valores do campo magnético hiperfino são de 38,1 T na TA; 50,0 T em 80 K; e satura para 50,7 T a 4 K. No entanto, esta forma bem cristalizada é de ocorrência rara e só foi encontrado em locais específicos, tais como as montanhas Harz (Alemanha) e Lostwithiel (Cornwall, UK), devido à presença de requeridas condições de formação hidrotérmica extremas (YOSHIDA e LANGOUCHE, 2013).

Em temperatura ambiente, os espectros Mössbauer de muitas goethitas quimicamente puras e bem cristalizadas ( $\alpha$ -FeOOH), apresentam-se magneticamente divididos, no entanto, pequenos desvios de cristalinidade ou pureza química provocam um alargamento notável das linhas de ressonância. Ao tentar efetuar o ajuste deste espectro com um conjunto de seis linhas lorentzianas, ocorrem divergências entre os dados experimentais e os ajustes computacionais, sendo estas divergências mais pronunciadas à medida que os desvios de cristalinidade aumentam (MURAD e SCHWERTMANN, 1983), (MURAD, 1979).

Goethitas estequiométricas são praticamente inexistentes na natureza. Assim, a maioria dos espectros em temperatura ambiente de goethitas naturais, magneticamente ordenadas, mostram linhas de ressonância ampliadas ou são essencialmente superparamagnéticas. Os máximos de ressonância ampliados se tornam mais estreitos, e muitas amostras que têm espectros superparamagnéticos à temperatura ambiente mostram divisão magnética hiperfina quando resfriado por nitrogênio líquido. Para goethitas extremamente mal cristalizadas e altamente substituídas (isto é, goethitas mais pedogênicas), medidas em baixas temperaturas usando o hélio líquido são necessárias (MURAD, 1979), (MURAD, 1982).

Em solos a goethita normalmente é formada a partir do intemperismo de  $\text{Fe}^{2+}$  de silicatos e, em menor grau de sulfetos, óxidos, carbonatos, etc. Isto resulta em uma forma fracamente cristalina, que consiste em aglomerados de pequenos cristais, geralmente em forma

de agulha. Por conseguinte, o comportamento espectral é regido principalmente pela relaxação superparamagnética (YOSHIDA e LANGOUCHE, 2013).

A estrutura magnética da goethita em amostras sintéticas e naturais foi determinada por Forsyth *et al.* (1968) por espectroscopia Mössbauer e difração de nêutrons. Um pó sintético, com um tamanho de  $4000 \text{ \AA} \times 600 \text{ \AA} \times 600 \text{ \AA}$ , foi preparado para o estudo, sendo analisado por espectroscopia Mössbauer em diferentes temperaturas (Figura 12a-e).

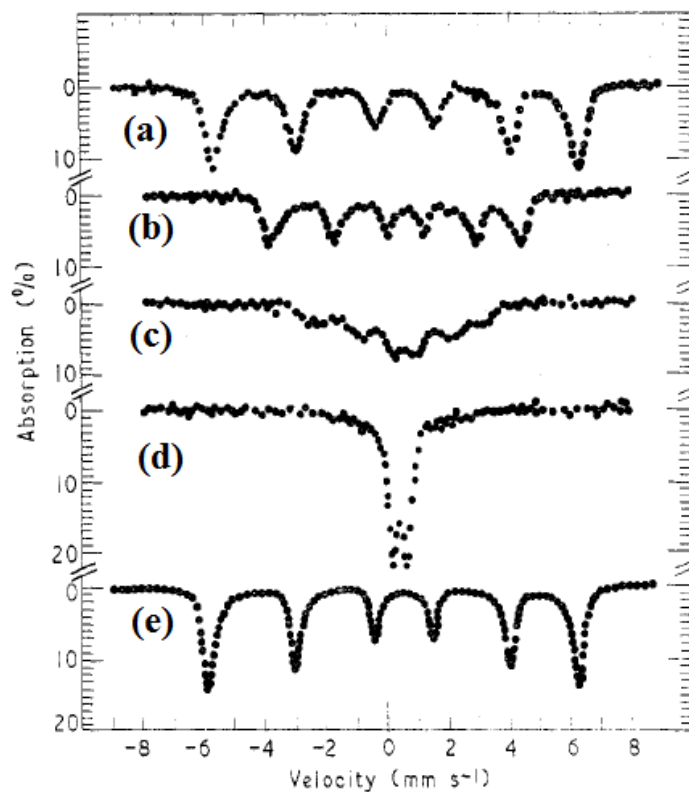


Figura 12 -- Espectros Mössbauer para goethita sintética em (a) 18 °C, (b) 110 °C, (c) 130 °C, (d) 135 °C e (e) 18° C após aquecimento (FORSYTH, HEDLEY e JOHNSON, 1968)

O espectro Mössbauer deste material em temperatura ambiente (Figura 12-a) evidenciou apenas um campo hiperfino ( $B_{hf}=38,4 \text{ T}$ ,  $\Delta=-0,3 \text{ mm/s}$ ,  $\delta=0,35 \text{ mm/s}$ ). O desdobramento quadrupolar em temperaturas acima de 130°C ( $T_N$  encontrada para esta amostra) apresentou um valor de 0,6 mm/s. É interessante notar que o espectro em temperatura ambiente (Figura 12-e), observado após o aquecimento da amostra em 160 °C, apresenta linhas significativamente mais estreitas do que as observadas antes do aquecimento (Figura 12-a), o que sugere, segundo os

autores, que algum tipo de distorção apresentada antes tenha sido eliminada. Em 77 K e 4,2 K foi observado apenas um campo hiperfino, com valor de 50,4 K.

Murad (1982) realizou um estudo com goethitas sintéticas e naturais e verificou que os espectros Mössbauer, em temperatura ambiente, mostraram picos assimétricos típicos deste mineral, observando que a medida que as substituições isomórficas e/ou defeitos aumentam e a dimensão das partículas diminui, sendo que um modelo de um sexteto simples usando funções lorentzianas não se ajustam perfeitamente aos dados experimentais (Figura 13).

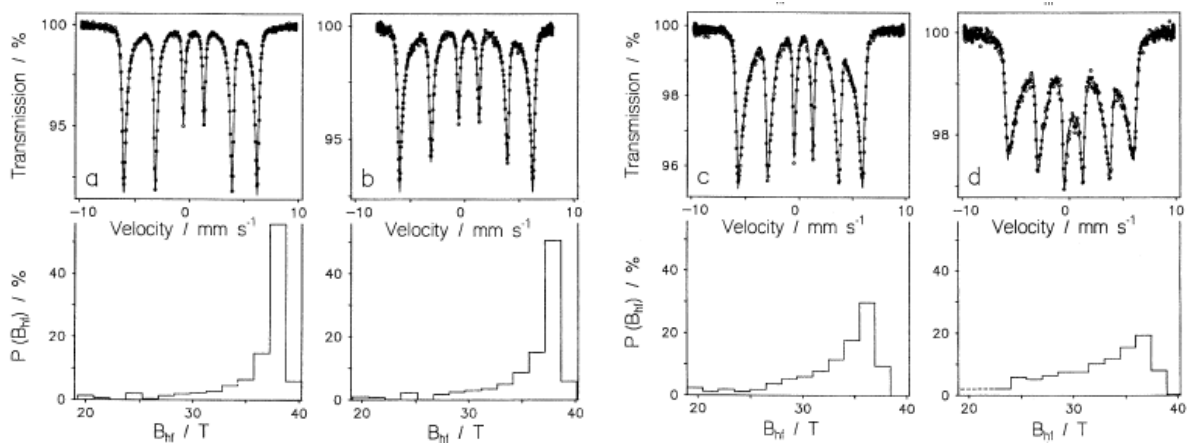


Figura 13 - Espectros Mössbauer em temperatura ambiente ajustados com distribuições de campo magnético hiperfino. (a) Goethita natural com partículas de tamanho grande; (b) amostra sintética pura com 55nm; (c) amostra sintética pura com 19 nm; (d) amostra sintética dopada com Si com 23 nm - Adaptado (MURAD, 1982)

Murad (1982) observou que ambas goethitas naturais e sintéticas, podem não apresentar um tamanho de partícula uniforme, mas sim uma distribuição de tamanhos de partículas com um ou mais máximos. Assim, as variações no tamanho da partícula resultam em uma superposição de diferentes campos, ou seja, uma distribuição de campos hiperfinos. Em TA o campo mais alto (38,2 T) que pode contribuir para esta distribuição é o de uma goethita perfeitamente cristalizada, estequiométrica, com tamanho de partícula maior, então a partir deste valor limite, as partículas menores irão contribuir para a presença de campos mais baixos, resultando em linhas ressonantes assimetricamente ampliadas. Em temperaturas mais baixas,

os efeitos de relaxação não serão tão pronunciados quanto em temperatura ambiente, resultando em um campo de maior valor.

Vandenberghe e De Grave (2013) observaram que à medida que o tamanho médio de grão diminui a cristalinidade diminui, as linhas começam a ampliar de forma assimétrica em direção ao centro do espectro e, em um estágio mais avançado, o sexteto começa a entrar em colapso e um dubleto aparece no centro (Figura 14). Este processo continua ocorrer até atingir cristalitos médios de 15 nm (SPRECHER, 2000). Tal dubleto consiste de linhas um pouco alargadas (Figura 15-a) indicando a presença de uma distribuição no desdobramento quadrupolar com um valor médio de cerca de 0,55 mm/s (Figura 15-b) (YOSHIDA e LANGOUCHE, 2013).

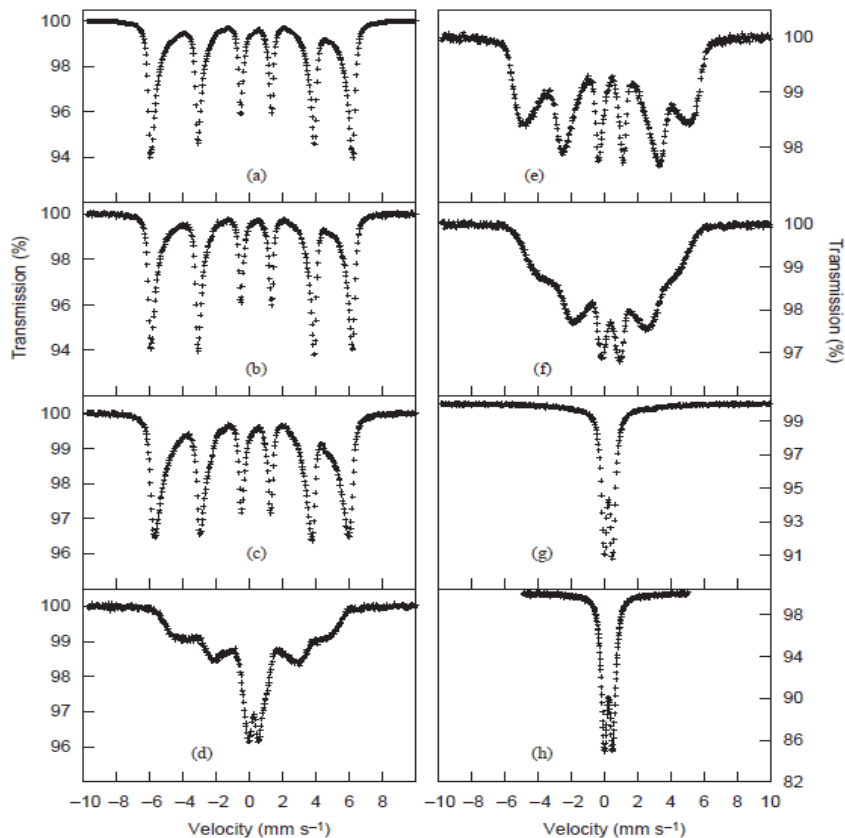


Figura 14 - Espectros Mössbauer em temperatura ambiente de goethitas puras com diferentes dimensões de cristalitos médios no plano (111), MCD111: (a) 54,4 nm, (b) ~44,3 nm, (c) 19,1 nm (d) 17,8 nm; e goethitas substituídas com Al com MCD111=30nm com diferentes teores de Al substituído (e) 4,7%; (f) 9 %; (g) 12,4% e (h) 15,7%. (VANDENBERGHE R. E., DE GRAVE E., 2013)

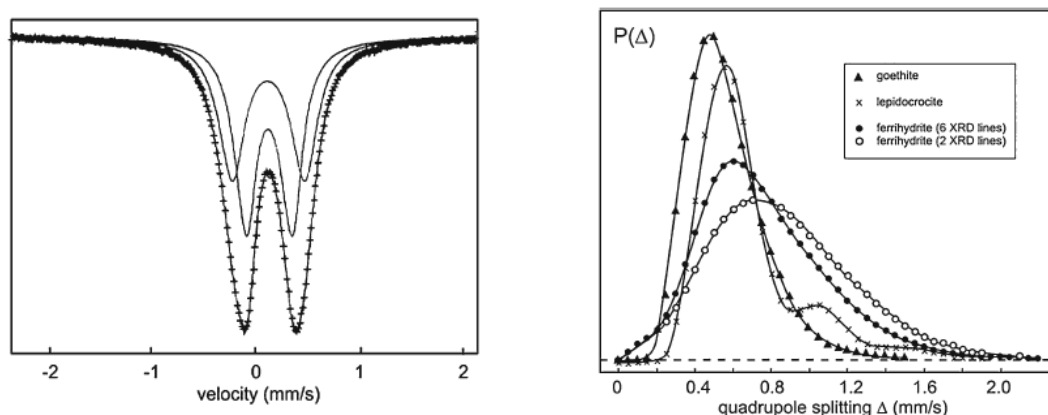


Figura 15 - (a) Espectro Mössbauer (TA) de goethita com cristalinidade pobre ajustado com dois dubletos. (b) Distribuição quadrupolar em uma amostra de goethita, lepidocrocita e ferridrita - Adaptado (YOSHIDA e LANGOUCHE, 2013)

Para goethitas com tamanhos de grãos entre 8 a 15 nm, o espectro Mössbauer consiste de dubleto superparamagnético em 300 K e um sexteto magnético em 77 K. Para cristalitos com tamanhos inferiores a 8 nm, um único dubleto superparamagnético ocorre tanto em 300 K, como em 77 K (SHARMA, KLINGELHOFER e NISHIDA, 2013).

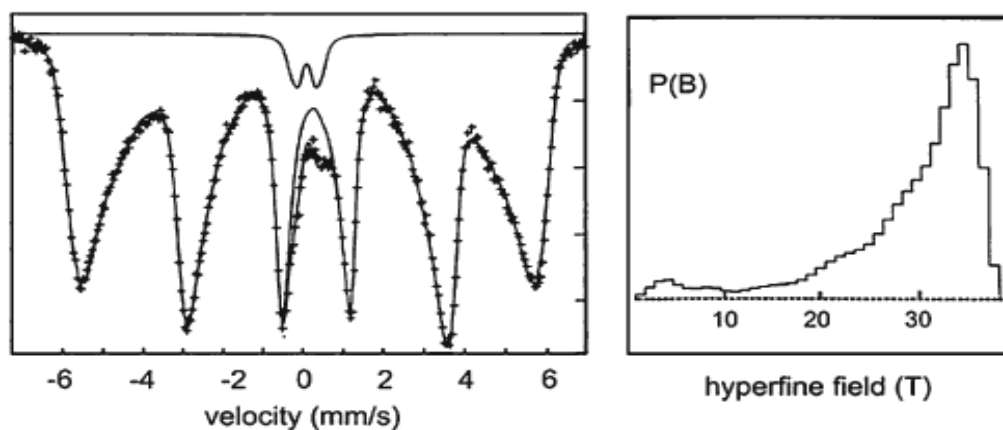


Figura 16 - Espectro Mössbauer (TA) de uma goethita realivamente bem cristalizada com correspondente distribuição de campo magnético hiperfino (VANDENBERGHE e GRAVE, 1986)

Espectros magneticamente ordenados de goethitas mal cristalizadas, comumente obtidos em temperaturas mais baixas, geralmente são reconhecidos por suas linhas de ressonância assimétricas (Figura 16). Além disso, o campo hiperfino médio é geralmente menor do que o da goethita bem cristalizada e diminui com o aumento da temperatura em diferentes maneiras, dependendo do tamanho de partícula. Por conseguinte, o seu valor a uma determinada



temperatura poderia servir como uma medida aproximada para o tamanho médio da partícula médio ou cristalinidade da fase goethita em uma amostra. A Tabela 4 apresenta um resumo dos parâmetros hiperfinos para goethitas obtidos coletado por Vandenberghe e De Grave (2013).

Tabela 4 - Resumo dos parâmetros hiperfinos para goethita. S - sexteto, Coll S- sexteto colapsando, D - dubleto, f- valor fixado no ajuste (VANDENBERGHE R. E., DE GRAVE E., 2013)

Crystallinity	T (K)	Spectrum	$B_{av}$ (T)	$B_p$ (T)	$2\varepsilon$ or $\Delta$ (mm/s)	$\delta_{Fe}$ (mm/s)
Very high (e.g. Harz)	RT	S	38.1	38.1	-0.28	0.37
	80	S	50.0	50.0	-0.26	0.48
	4	S	50.7	50.7	-0.26	0.49
Related high	RT	S	30-35	31-38	-0.26	0.37
	80	S	47-49	49-50	-0.26	0.47
Moderate	RT	coll S	20-25	25-33	-0.25	0.37
		+D	-	-	0.55	0.36
	80	S	43-47	48-49	-0.25	0.47
Poor	RT	D	-	-	0.55-0.6	0.36
		+ coll S	<20	-	-0.25(f)	0.36
	80	S	40-43	47-49	-0.25	0.47
Very poor	RT	D	-	-	0.6	0.36
	80	S	35-40	47-48	-0.24	0.46
		+D (Fh?)			0.6	0.46

A substituição por alumínio reduz a temperatura de Néel ( $T_N$ ) da goethita, e como para o composto puro a  $T_N$  apresenta-se próxima da temperatura ambiente, o espectro da goethita, nesta temperatura, é mais sensível para a substituição por alumínio do que outros óxidos. A cristalinidade pobre e a substituição por alumínio pode modificar o espectro da goethita, de tal forma que a caracterização (particularmente para goethitas em solos) deve ser realizada em baixas temperaturas, na maior parte em 77 K ou 4,2 K. O espectro de uma goethita paramagnética consiste de um dubleto com desdobramento quadrupolar em torno de 0,48 mm/s (CORNELL e SCHWERTMANN, 2003).

Os efeitos de redução do campo ou presença de uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos também podem ser causados por substituições isomórficas. Murad e Schwertmann (1983) estudaram uma série de goethitas sintéticas, com diferentes graus de substituição por alumínio. Os espectros Mössbauer em temperatura ambiente (Figura 17) revelam que a incorporação de alumínio na estrutura da goethita resulta em relaxação superparamagnética e/ou da distribuição do campo magnético hiperfino. Em temperatura ambiente, a goethita é

paramagnética com substituições a partir de 12%, assim o espectro Mössbauer consiste de apenas um dubleto (Figura 17-e).

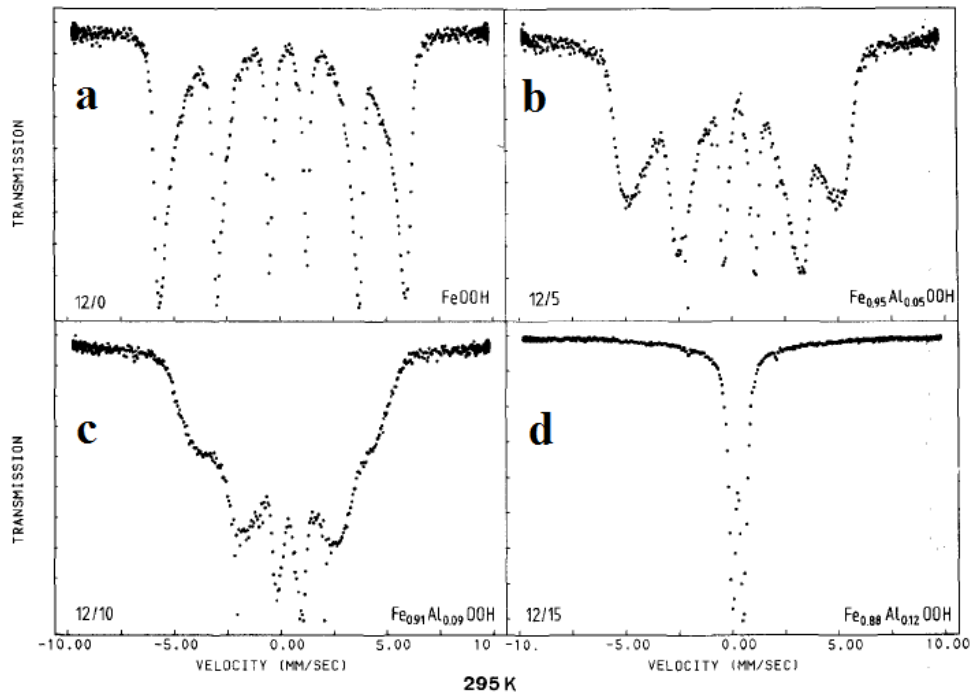


Figura 17 - Espectros Mössbauer em temperatura ambiente para amostras com substituições com teores de Al de 0,00 (a), 0,05 (b), 0,09 (c), 0,12 (d) (MURAD e SCHWERTMANN, 1983)

Broz e colaboradores (1990) examinaram uma série de amostras de goethitas sintéticas e natural por espectroscopia Mössbauer em temperaturas entre 5 e 290 K. As amostras sintéticas DG-4, DG-25, DG-40 e DG-60 foram preparadas pelo mesmo método, enquanto que a amostra CG, foi preparada com diferente metodologia. A série de amostras foi completada por uma goethita natural (montanhas Harz - Alemanha).

Os espectros das amostras sintéticas em temperaturas mais elevadas foram tratados como uma superposição de 13 sextetos, com uma diferença constante no desdobramento magnético e uniformes desdobramento quadrupolar, deslocamento isomérico e largura de linha. Por outro lado, nas mesmas condições, a amostra Harz, apresentou linhas espectrais estreitas. Em 5 K, todos os espectros foram ajustados com um único sexteto simétrico com parâmetros apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros dos espectros Mössbauer resgistrados para uma série de amostras de goethitas sintéticas e natural (BROZ, REIMAN e SEDLAK, 1990)

Sample	<i>B</i> [T]	QS [mm/s]	IS [mm/s]
DG-4	50.07	-0.115	0.617
DG-25	50.16	-0.114	0.609
DG-40	50.21	-0.115	0.617
DG-60	50.23	-0.115	0.613
CG	50.20	-0.118	0.484
Harz	50.48	-0.120	0.470

A caracterização magnética de espécies diferentes de goethitas naturais de Burkina Faso (África) foi realizada por Berquó e colaboradores (2007), com diversas técnicas, entre elas, espectroscopia Mössbauer. As amostras são de dois locais geológicos distintos, sendo que a primeira goethita estudada, BL44, amostrada em um horizonte superior, submetida há um intenso processo de intemperismo. Já BL50, foi recolhida em um horizonte mais profundo, sendo constituída de um aglomerado ferruginoso com textura massiva.

A amostra BL44 apresenta um conjunto de resultados que evidenciam a presença de apenas uma componente magnética, a goethita. O espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente para esta amostra (Figura 18-a) é constituído de um dubleto e uma distribuição de campos magnéticos hiperfinos com parâmetros mostrados na Tabela 6. A distribuição foi relacionada à presença da relaxação magnética, geralmente comum em goethitas naturais, e também a uma distribuição do tamanho de partículas, resultando na diminuição do campo. Já a presença do dubleto em TA foi relacionada ao superparamagnetismo, devido à diminuição do volume das partículas. Em 4,2 K, o espectro Mössbauer de BL44, foi ajustado com um único sexteto com  $B_{hf} = 49,7$  T, com valor inferior ao encontrado por outros autores, onde tal diferença foi atribuída à cristalinidade pobre da amostra, com possíveis vacâncias e/ou água em excesso. Ainda em 4,2 K, não foi mais observada a presença do dubleto, pois em baixas temperaturas o efeito superparamagnético das partículas de pequeno tamanho é bloqueado.

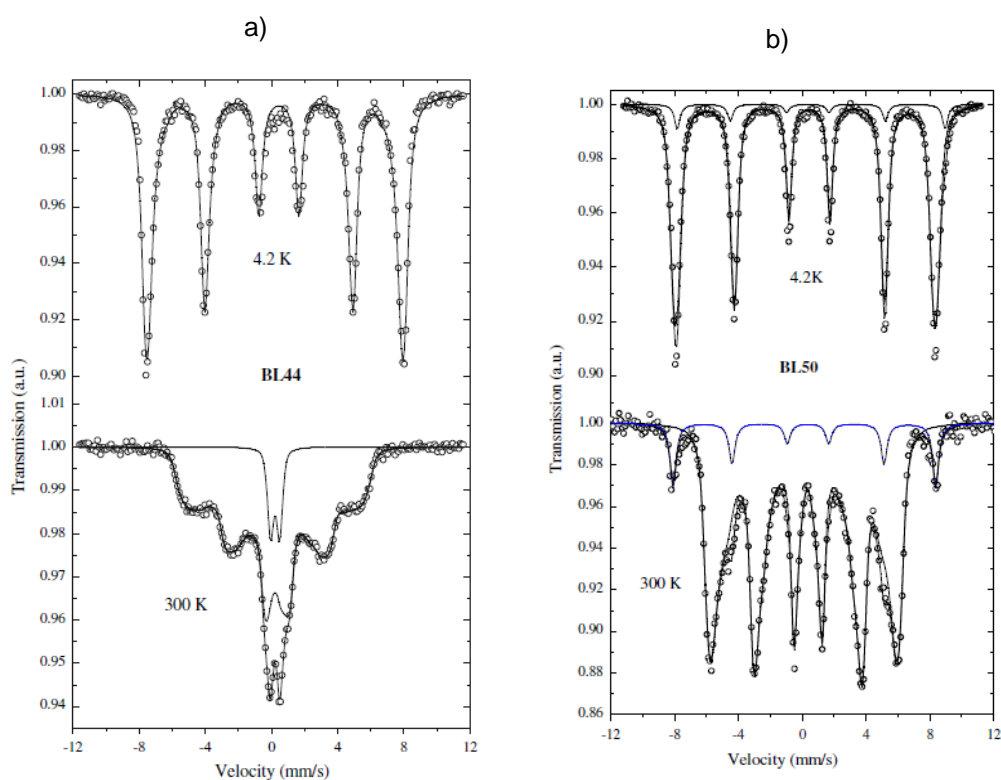


Figura 18 - Espectros Mössbauer, em TA e 4,2 K, das amostras BL44 (a) e BL50 (b) (BERQUÓ, IMBERNON, *et al.*, 2007).

Tabela 6 - Parâmetros hiperfinos das amostras BL44 e BL50. Campo magnético máximo ( $B_{HF}$ ), deslocamento isomérico (IS), desdobramento quadrupolar (QS) e proporções relativas das componentes 1 (goethita) e 2 (dubleto ou hematita) (BERQUÓ, IMBERNON, *et al.*, 2007)

Sample	$B_{HF(1)}$ (T)	QS <sub>(1)</sub> (mm/s)	IS <sub>(1)</sub> (mm/s)	% 1	$B_{HF(2)}$ (T)	QS <sub>(2)</sub> (mm/s)	IS <sub>(2)</sub> (mm/s)	% 2	
300 K	BL44	36.0(4)	-0.24(1)	0.37(1)	92	-	0.54(2)	0.35(1)	8
	BL50	36.8(3)	-0.27(1)	0.36(1)	92	51.0(3)	-0.23(1)	0.38(1)	8
4.2 K	BL44	49.7(3)	-0.24(1)	0.46(1)	100	-	-	-	-
	BL50	50.4(4)	-0.25(1)	0.45(1)	93	52.0(3)	0.21(1)	0.45(1)	7

Para a amostra BL50, o espectro Mössbauer em TA (Figura 18-b) foi ajustado usando duas componentes magnéticas, sendo o maior sexteto relatado como goethita, e o segundo sexteto como hematita (Tabela 6). Em TA, foi considerada uma distribuição do tamanho de partículas para a fase goethita. Em 4,2 K, o ajuste também foi obtido com dois campos magnéticos hiperfinos, onde a fase goethita apresentou um maior de  $B_{HF}$  (50,4 T) se comparado à BL44, relacionado com forma estequiométrica desta, ou seja, menor quantidade de defeitos estruturais.

### 3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

#### 3.1. Seleção e coleta das concreções

A coleta das concreções utilizadas neste trabalho foi realizada em duas áreas distintas do estado do Paraná, localizadas nos municípios de Assis Chateaubriand e Marechal Cândido Rondon (Figura 19). A designação dos horizontes, tal como a caracterização morfológica dos perfis, feitas de acordo com as definições adotadas pelo Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 2013).

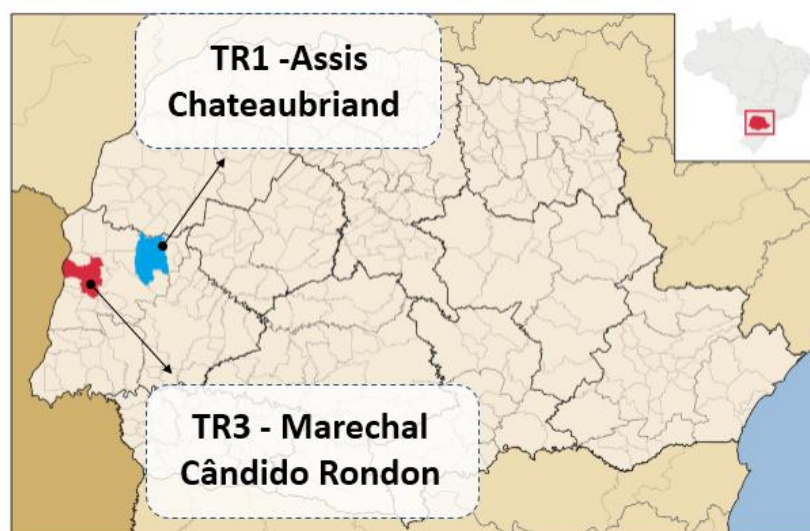


Figura 19 – Áreas selecionadas para coleta das concreções. TR1(NITOSSOLO VERMELHO Latossólico) - Assis Chateaubriand; TR3 (LATOSSOLO VERMELHO férrico) - Marechal Cândido Rondon

Os solos das áreas de estudo foram classificados como perfil-1: NITOSSOLO VERMELHO Latossólico e perfil-2: LATOSSOLO VERMELHO férrico. As fichas de campo dos perfis estudados estão apresentadas no ANEXO I.

Após a amostragem das concreções, feita indistintamente, estas foram separadas de acordo com o solo de origem e perfil característico (Tabela 7), lavadas várias vezes com água, a fim de remover todo o material de solo que envolvia o concrecionário, secas ao ar e, então, pulverizadas em almofariz para realização das análises químicas e físicas.

Tabela 7 - Identificação das concreções estudadas

Perfil	Horizonte	Amostra/Designação	Classe de Solo
Perfil 1	Horizonte A	TR1-A-0-25-1	NITOSSOLO VERMELHO Latossólico
		TR1-A-0-25-2	
		TR1-A-0-25-3	
	Horizonte BW	TR1-BW-160-240-1	
		TR1-BW-160-240-2	
		TR1-BW-160-240-3	
Perfil	Horizonte	Amostra/Designação	Classe de Solo
Perfil 2	Horizonte A	TR3-A-0-25-1	LATOSSOLO VERMELHO férrico
		TR3-A-0-25-2	
		TR3-A-0-25-3	
	Horizonte BWC	TR3-BWC-320-390-1	
		TR3-BWC-320-390-2	
		TR3-BWC-320-390-3	

Para completar a série de amostras estudadas, foi utilizada uma goethita sintética, fornecida pelo Laboratório de Química e Mineralogia de Solos (LQMS), da Universidade Estadual de Maringá.

### 3.2. Técnicas de caracterização

Para caracterização do material estudado foram aplicadas as técnicas de análise química de absorção atômica, difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Mössbauer no  $^{57}\text{Fe}$  (EM).

#### 3.2.1 Análise química

Para a determinação dos teores de Fe, Al, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Pb e Cr, amostras das concreções trituradas foram submetidas ao método de ataque sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), semelhante ao apresentado pela EMBRAPA (EMBRAPA SOLOS, 2011). Os materiais concrecionários foram acondicionados em tubos de ensaio de vidro de 75mL, juntamente com 6mL de uma

mistura 1:1, de  $H_2SO_4$  e água destilada e deionizada. Em seguida, foram levados para um bloco digestor (marca Tecnal, modelo TE 007mp), com aquecimento gradativo até  $350^\circ C$ , permanecendo nesta temperatura por aproximadamente 2 horas. Após o resfriamento, as amostras foram filtradas, utilizando-se papel filtro quantitativo e água, e transferidas para um balão volumétrico para obtenção do extrato. Os elementos foram determinados por um espectrofotômetro de absorção atômica (modelo GBC 932 – AA), utilizando-se uma mistura de ar-acetileno para leitura dos teores de Fe, Zn, Cu, Mn, Co e Ni; e uma mistura de óxido nitroso-acetileno, para leitura do teor de Al.

### 3.2.2 Difratometria de raios X

As concreções trituradas foram montadas em lâminas escavadas e irradiadas de  $3^\circ$  até  $80^\circ$  na geometria ( $\theta$ - $2\theta$ ), em um difratômetro de raios X (marca SHIMADZU, modelo XRD-6000 / Figura 20), pertencente ao Grupo de Materiais Especiais (DFI - UEM). Os difratogramas de raios X foram coletados à temperatura ambiente, utilizando-se a radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda_1 = 1,540598$  e  $\lambda_2 = 1,544426$ ), com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de acúmulo de contagem de 1,2 segundos por passo.



Figura 20 - Difratorômetro de raios X utilizado na análise estrutural

As fases observadas nos difratogramas obtidos foram identificadas com o uso do programa X'Pert Highscore, da PANalytical B.V, utilizando o banco de dados do JCPDS (ICDD - INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA, 2004). A Tabela 8 apresenta o número das fichas JCDDS, correspondentes às fases identificadas neste trabalho, seu nome e composição.

Tabela 8 - Fases identificadas e respectivas fichas do JCPDS

Ficha JCPDS	Fórmula	Composto
29-0713	$\alpha$ -FeOOH	Goethita
80-0886	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Caulinita
33-0664	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hematita

### 3.2.3 Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer foram realizadas em temperatura ambiente e em baixas temperaturas (25 K). Para tal, utilizou-se um espectrômetro (Figura 21) operando na geometria de transmissão, calibrado com um absorvedor de ferro metálico, tendo o <sup>57</sup>Fe como sonda nuclear (radiação- $\gamma$  do <sup>57</sup>Fe de 14,4 KeV). A fonte radioativa utilizada foi de <sup>57</sup>Co(Rh), com atividade aproximada de 25mCi.



Figura 21 - Espectrômetro Mössbauer para a fonte de <sup>57</sup>Fe



Para as medidas de espectroscopia Mössbauer realizadas em temperaturas abaixo da temperatura ambiente as amostras foram resfriadas em um criostato a hélio, de ciclo fechado (marca ARS - modelo DE204PF / Figura 22).



Figura 22 - Criostato utilizado na realização de medidas em baixas temperaturas

O ajuste numérico dos espectros foi realizado com o programa comercial NORMOS, que roda em ambiente DOS e aplica o critério matemático dos mínimos quadrados (BRAND, 1994). Neste aplicativo, cada sítio é representado por um subspectro individual e a soma de todos os subspectros (sítios) corresponde ao espectro teórico total. Na maioria dos casos, foi utilizada uma distribuição de campo magnético hiperfino, cujo passo foi de 1 T.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Análise química

A quantificação dos teores de alguns elementos constituintes das concreções, feita pelo método de ataque sulfúrico (cf. cap. 2), é apresentada na Tabela 9. A análise revela que os materiais concrecionários contêm predominância de ferro em sua constituição, i.e., teores superiores a 50%. Além da presença dos cátions substituintes de alumínio, manganês, cobre, zinco, níquel, cobalto, chumbo e cromo. Constatou-se que a amostra TR1-A-0-25-3, respectiva ao horizonte A do NITOSSOLO VERMELHO Latossólico, apresentou a maior concentração de ferro (60,45%), enquanto que a amostra TR3-A-0-25-1, pertencente ao horizonte A do LATOSSOLO VERMELHO férrico, apresentou a menor (35,40%). A pequena variação nos teores de ferro demonstra que as concreções deverão ser muito similares em termos de sua mineralogia, discutido adiante.

Tabela 9 - Teores totais (ataque sulfúrico) de ferro (Fe) e cátions substituintes (Al, Mn, Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cr) das concreções do NITOSSOLO VERMELHO (TR1) e do LATOSSOLO VERMELHO (TR3) e seus respectivos horizontes

Amostra			Fe	Al	Mn	Cu	Zn	Ni	Co	Pb	Cr
			% (em massa)	mg kg <sup>-1</sup>							
TR1	A-0-25	1	56,76	4,20	929,02	8,48	0,19	0,08	0,28	0,16	0,01
		2	57,16	9,51	6,38	0,62	0,16	0,05	0,08	0,14	1,72
		3	60,45	9,79	73,59	0,58	0,38	0,07	0,26	0,11	1,07
	BW-160-240	1	50,36	25,23	38,48	1,01	0,15	0,06	0,09	0,10	2,91
		2	52,34	34,22	45,80	0,63	0,23	0,07	0,15	0,17	2,46
		3	53,33	20,74	25,30	0,89	0,16	0,05	0,18	0,09	2,42
TR3	A-0-25	1	35,40	18,75	7,96	0,39	0,06	0,04	0,07	0,09	0,29
		2	52,75	25,88	158,37	0,74	0,23	0,07	0,19	0,17	3,60
		3	53,04	16,83	14,38	0,27	0,07	0,01	0,06	0,07	0,94
	BWC-320-390	1	50,53	19,66	57,47	0,31	0,24	0,05	0,10	0,14	1,35
		2	50,49	18,86	500,05	0,49	0,26	0,09	0,28	0,22	0,46
		3	59,66	10,79	83,43	0,32	0,61	0,08	0,17	0,18	0,28

No entanto, os diferentes teores dos cátions substituintes ao ferro na estrutura cristalina das fases presentes nas concreções demonstra que o ambiente de formação destes materiais nem sempre foi o mesmo variando entre os horizontes do mesmo solo e entre os solos, conforme a tabela acima.

O único cátion metálico que apresentou correlação significativa ( $p < 0,05$ ) com o teor de ferro das concreções foi o zinco ( $r = 0,59$ ,  $p = 0,04$ ) evidenciando a similaridade geoquímica no comportamento destes elementos químicos.

O alumínio apresentou-se em maior concentração para TR1-BW-160-240-2 e menor concentração para TR1-A-0-25-1.

É relevante que o manganês representa parte importante na constituição de algumas concreções, com valores elevados para TR1-A-0-25-1 e TR3-BWC-320-390-2. Entretanto, TR1-A-0-25-2, apresenta a menor concentração de manganês dentre os materiais estudados, embora pertença ao mesmo perfil e horizonte de TR1-A-0-25-1, o que é condizente com as informações de literatura apresentadas por Schwertmann e Fanning (SCHWERTMANN e FANNING, 1976), que afirmam que as concreções formadas em solos não são iguais, pois diferem quanto à forma, tamanho, cor, composição, etc., podendo existir diferenças marcantes no teor e na distribuição de ferro e manganês entre concreções, mesmo dentro de um mesmo perfil de solo.

A quantificação dos materiais concrecionários indica também a presença de pequenas quantidades de elementos traços (Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Cr), que em muitos solos tendem a acumular-se em (oxi)hidróxidos de ferro e manganês atuando como agentes de limpeza. Isso pode ser explicado pela fixação seletiva de alguns minerais pesados pelos óxidos de ferro e manganês, que devido a sua alta capacidade de adsorção podem controlar a localização, a mobilidade e a disponibilidade dos contaminantes metálicos (GASPARATOS, 2012).

Por fim, a caracterização química das concreções revelou o ferro (52,7%), alumínio (17,9 ppm) e o manganês (161,7 ppm) como os principais constituintes, que pode ser comparado ao apresentado por Oliveira, *et al.* (2001), no estudo de concreções coletadas em Jaíba, no norte de Minas Gerais, que obtiveram o ferro, silício e o manganês como os principais componentes. Isso se explica pelo fato do ferro e do manganês serem muito comuns nos solos e essenciais ao desenvolvimento das plantas, sensíveis às variações das condições redox quando em condições redutoras, tornando-se mais solúveis e mais móveis, tendendo a acumular-se nas concreções.

## 4.2 Difração de raios X

Nas Figuras 23, 24, 25, e 26 estão apresentados os difratogramas das concreções estudadas, com os respectivos picos indexados para as fases identificadas, as quais se encontram sumarizadas na Tabela 10. Observa-se que os perfis difratométricos são semelhantes, tendo a goethita como fase majoritária, apesar das concreções estudadas apresentarem composição química variável (cf. Tabela 9).

As informações obtidas a partir da análise dos difratogramas atestam o caráter goethítico nas concreções, o que é mais evidente pelos picos respectivos às direções  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 111 \rangle$  e  $\langle 130 \rangle$  da estrutura ortorrômbica do hidróxido. Embora estas concreções pertençam a diferentes classes de solos, em horizontes com diferentes profundidades, não foi possível identificar grandes diferenças nos difratogramas das mesmas, que apresentam picos com intensidades e larguras similares.

Nas amostras TR1-BW-2 (Figura 24-b) e TR3-A-1 (Figura 25-a), os difratogramas evidenciam além da goethita, a ocorrência de caulinita, identificada pelos picos  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 1-10 \rangle$ ,  $\langle 002 \rangle$  da estrutura daquele silicato, que parece estar mais presente em TR3-A-1.

A análise comparativa dos difratogramas de raios X revelou que a goethita, como fase predominante presente nas concreções estudadas, apresenta similaridade com vários resultados da literatura, como os resumidos por Gasparatos (2012), na Tabela 1 da revisão bibliográfica. Ainda na Tabela 1 é possível notar que, algumas vezes, a caulinita também ocorre junto com a goethita.

Igualmente, os resultados apresentados por Zhang e Karathanasis (1997), num estudo de concreções de ferro-manganês, não evidenciaram a presença de outro óxido de ferro além goethita. Em outro trabalho, (OLIVEIRA, KER, *et al.*, 2001) também identificaram a goethita como componente predominante nas concreções.

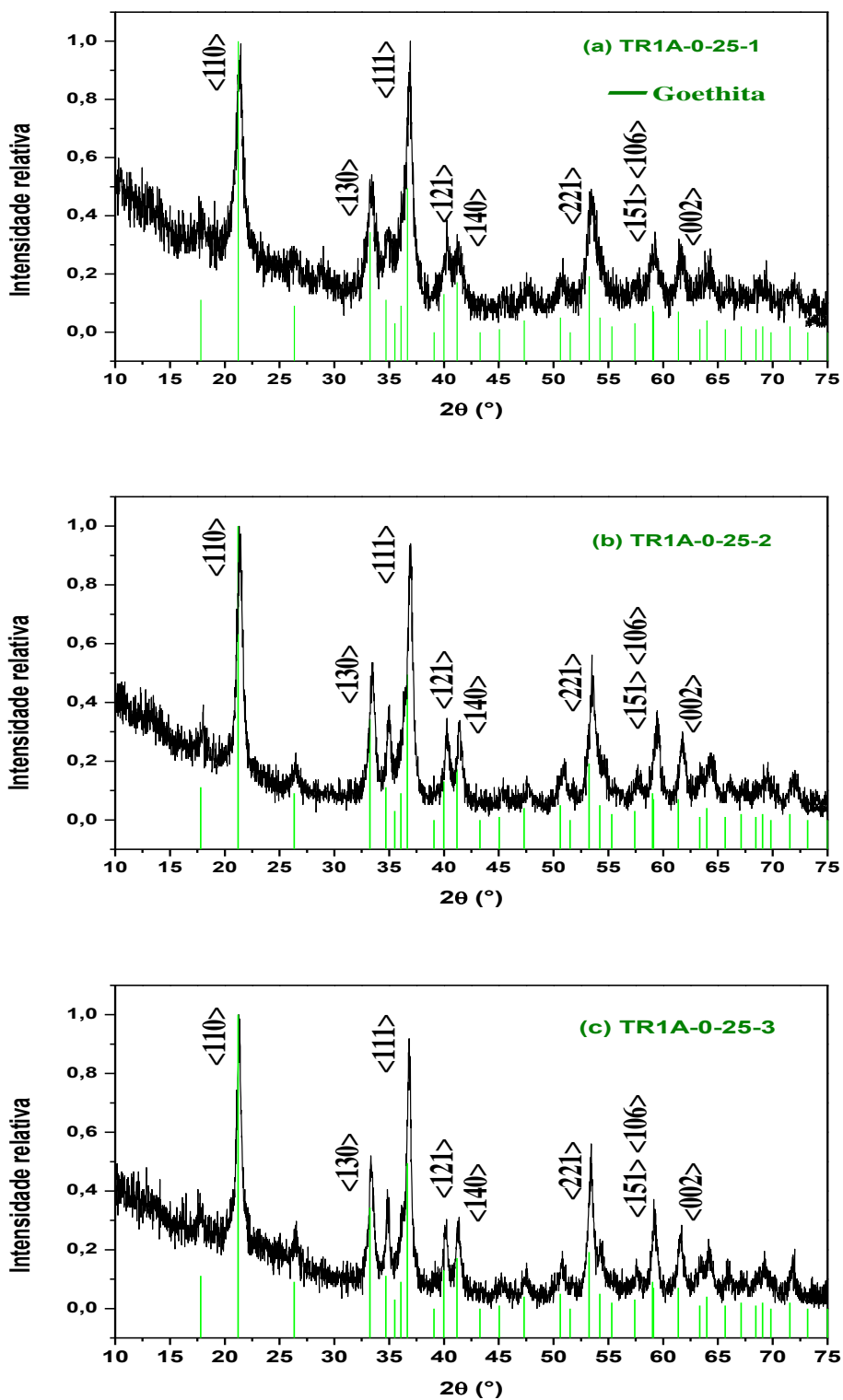


Figura 23 - Difratoigramas de raios X das amostras TR1-A-0-25-1 (a), TR1-A-0-25-2 (b) e TR1-A-0-25-3 (c)

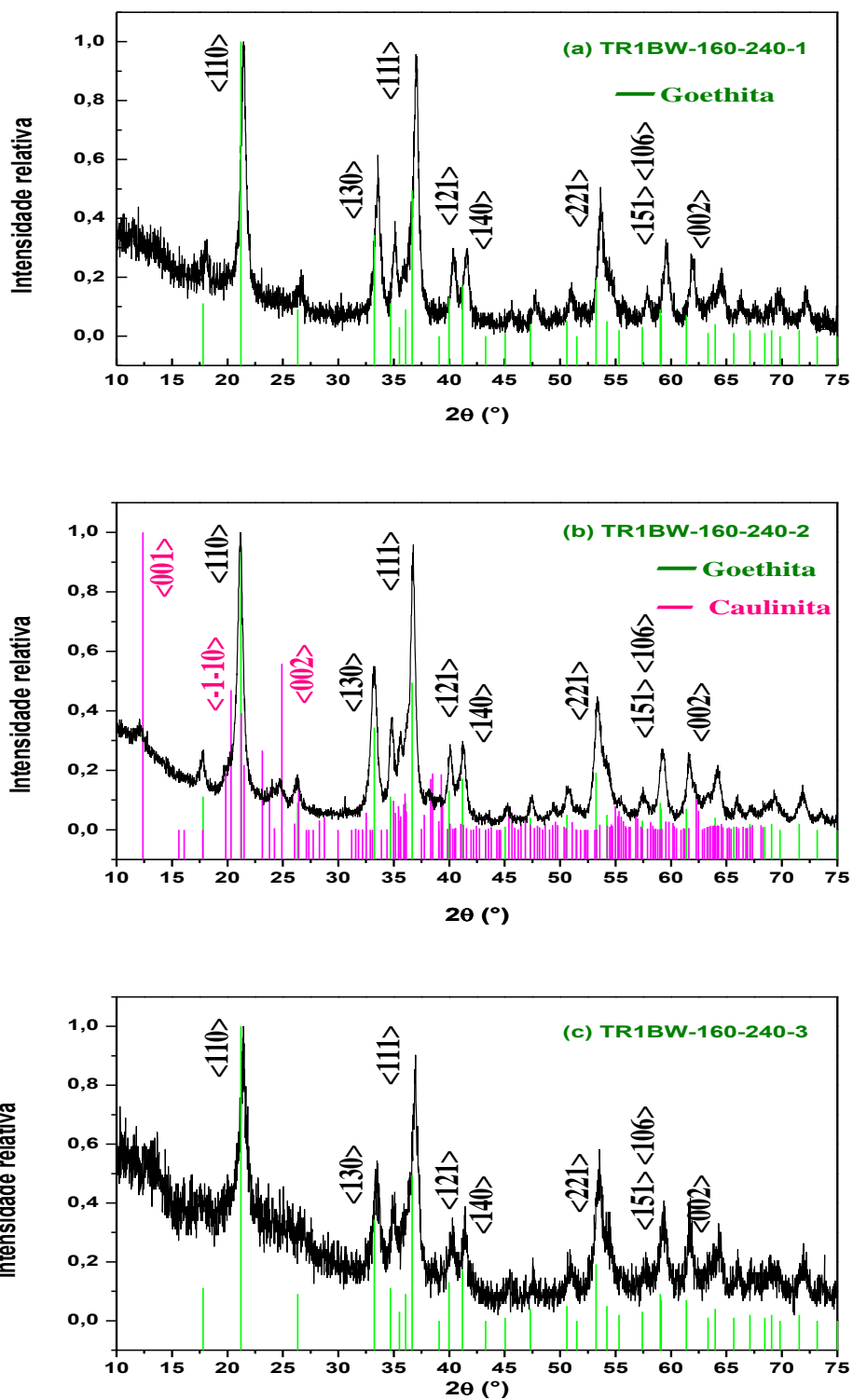


Figura 24 - Difratoformas de raios X das amostras TR1-BW-160-240-1 (a), TR1-BW-160-240-2 (b) e TR1-BW-160-240-3 (c)

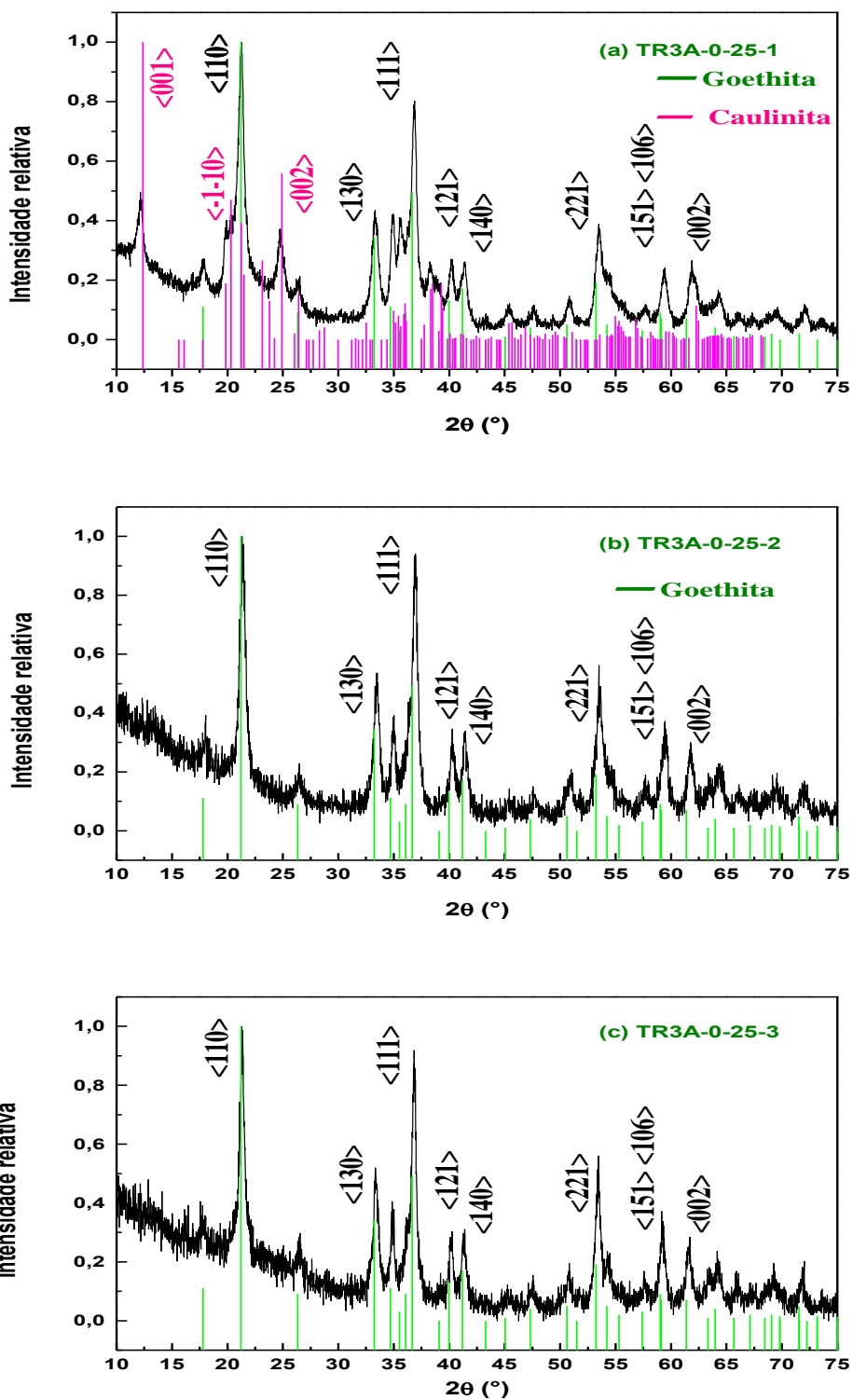


Figura 25 - Difratoigramas de raios X das amostras TR3-A-0-25-1 (a), TR3-A-0-25-2 (b) e TR3-A-0-25-1 (c)

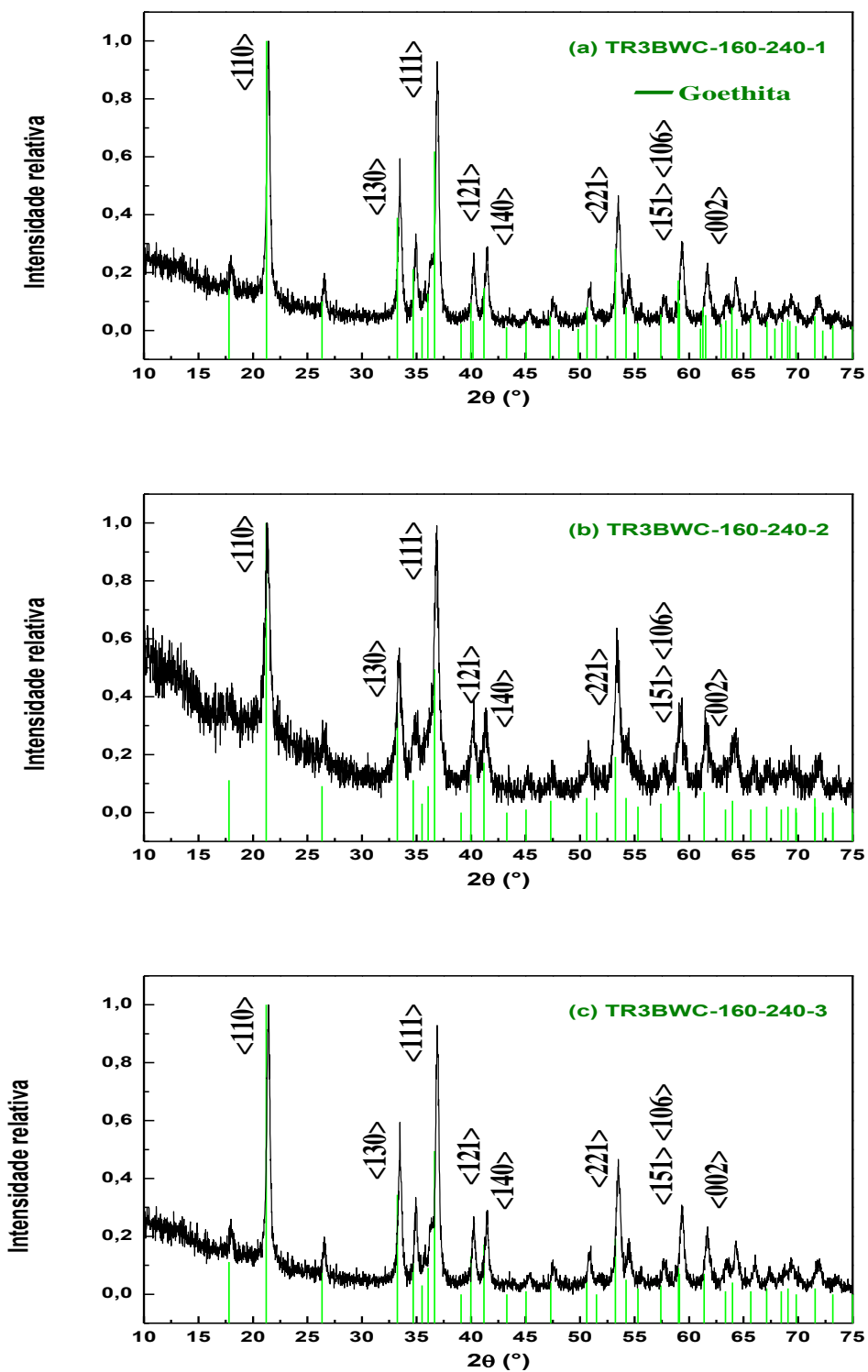


Figura 26- Difratogramas de raios X das amostras TR3-BWC-320-390-1 (a), TR3-BWC-320-390-2 (b) e TR3-BWC-320-390-3 (c)



Tabela 10 - Fases identificadas nas diferentes concreções estudadas.

Amostra		Fases identificadas nas concreções	
TR1	A-0-25	1	Goethita
		2	Goethita
		3	Goethita
	BW-160-240	1	Goethita
		2	Goethita Caulinita
		3	Goethita
TR3	A-0-25	1	Goethita Caulinita
		2	Goethita
		3	Goethita
	BWC-320-390	1	Goethita
		2	Goethita
		3	Goethita

Na Figura 27 está exposto o perfil difratométrico da goethita sintética, caracterizada em nosso trabalho. Embora as concreções apresentem alguns cátions além do ferro, como comprovado pela análise química, tal presença não tem efeito significativo nos difratogramas de raios X, já que o difratograma da amostra sintética apresenta picos em posições bastante semelhantes às apresentadas pelas amostras naturais.

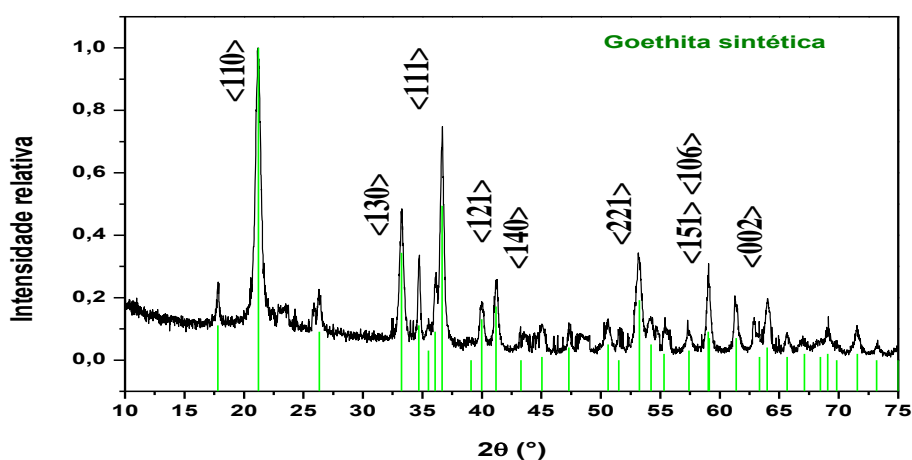


Figura 27 - Difratograma de raios X da amostra de goethita sintética.

### 4.3 Espectroscopia Mössbauer

As Figuras 28, 29, 30, 31 e 32 mostram os espectros Mössbauer, obtidos em temperatura ambiente, para as concreções estudadas. Verifica-se que todas as amostras contêm uma fração magnética e uma fração paramagnética. Assim, os espectros foram ajustados considerando-se uma distribuição de campo magnético, um dubleto e, eventualmente, um sexteto discreto. Ao lado de cada espectro encontra-se traçada a distribuição do campo magnético hiperfino resultante do ajuste numérico. A Tabela 11 apresenta os parâmetros hiperfinos ajustados e as áreas subspectrais para as componentes consideradas em cada espectro. Duas das concreções, TR1-A-0-25-1 e TR1-A-0-25-2, respectivas ao perfil 1 (NITOSSOLO VERMELHO Latossólico), horizonte A (Figuras 28-a e 28-b), mostram uma fração paramagnética mais evidente, enquanto a terceira concreção, TR1-A-0-25-3 (Figura 28-c), revela uma fração magnética claramente majoritária. Os campos magnéticos hiperfinos (médios) variam de 13,7 T à 21,4 T, valores que evidenciam uma correlação com a área subspectral magnética.

As concreções também correspondentes ao perfil 1, mas no horizonte B (Figura 29), revelam espectros bem diferentes entre si. Para a concreção TR1-BW-160-240-1 (Figura 29-a) a fração paramagnética é, particularmente, maior; para a concreção TR1-BW-160-240-2 (Figura 29-b) verifica-se a presença de um terceiro sítio (magnético), representado por um sexteto; para TR1-BW-160-240-3 (Figura 29-c) repete-se a composição de dubleto com distribuição.

Sexteto semelhante também é identificado em uma das concreções, TR3-A-0-25-1 (Figura 30-a), esta correspondente ao perfil 2, i.e., do LATOSSOLO VERMELHO férrico. Este espectro, especificamente, é o único de toda a série obtida em temperatura ambiente que não possui distribuição de campo magnético hiperfino. Os demais espectros da série constituem casos mais comuns entre os apresentados, ou seja, apresentam um dubleto e uma distribuição de campo magnético hiperfino.

Por fim, observa-se para a série de concreções relativas ao perfil 2 que os espectros TR3-BWC-320-390-1 e TR3-BWC-320-390-2. (Figuras 31-a e 31-b) reproduzem a situação mais

geral, enquanto que o espectro da concreção TR3-BWC-320-390-3 (Figura 31-c) é o que apresenta o desdobramento magnético mais definido entre todos os espectros medidos.

A forma assimétrica das linhas do espectro em temperatura ambiente da goethita sintética (e também das goethitas naturais), com colapso parcial da estrutura hiperfina é reflexo deste pequeno tamanho de cristalito sintetizado. Por causa da anisotropia cristalina (eixo c), a magnetização na goethita tende a tomar a direção  $\langle 001 \rangle$  como direção de “fácil” magnetização. Em uma substância magneticamente ordenada (uniaxial) é necessária uma energia  $KV$  ( $K$ =constante de anisotropia e  $V$  volume das partículas) para alterar o sentido da magnetização. Então, quanto menor a partícula, menor é a energia necessária para mudar tal orientação. Por outro lado, excitações térmicas dão à magnetização uma tendência inerente de mudar estas orientações. Por isso, existe dependência com a temperatura de tais flutuações da magnetização, que é dada pelo tempo de relaxação do spin. Assim, se a frequência dessas flutuações se aproxima do tempo de precessão nuclear, o núcleo não será capaz de acompanhar constantemente o campo magnético, apresentando um campo hiperfino reduzido ou um relaxamento superparamagnético. Esse comportamento, i.e., a flutuação dos momentos magnéticos, também pode surgir da baixa cristalinidade (i.e., existência de defeitos) de amostras estudadas, que reduz o grau de ordem (antiferro)magnética. Este é justamente o caso das amostras naturais aqui caracterizadas, já que revelam distribuição de campos hiperfinos nos respectivos espectros e, até mesmo, componentes paramagnéticas pertencentes à fase goethita, de acordo com a interpretação aqui assumida.

De fato, os espectros Mössbauer obtidos em TA, da maior parte das concreções estudadas, apresentam simultaneamente um dubleto e uma distribuição de campos hiperfinos. A existência destas duas frações, i.e., magnética e paramagnética, pode ser atribuída, fundamentalmente, a dois fatores: (i) a variação no tamanho das partículas (ou cristalitos) da amostra, incluindo pequenos cristalitos, como acima apontado para a goethita sintética; e (ii) existência de defeitos de ponto, de linha e extensos, incluindo vacâncias, poros e contornos de grão. Quando reunidos os dois fatores, o que acontece particularmente em amostras naturais, é costumeiro referir-se à uma cristalinidade “pobre”, o que é esperado para goethitas formadas em solos (concreções), geralmente obtidas como produto de intemperismo.

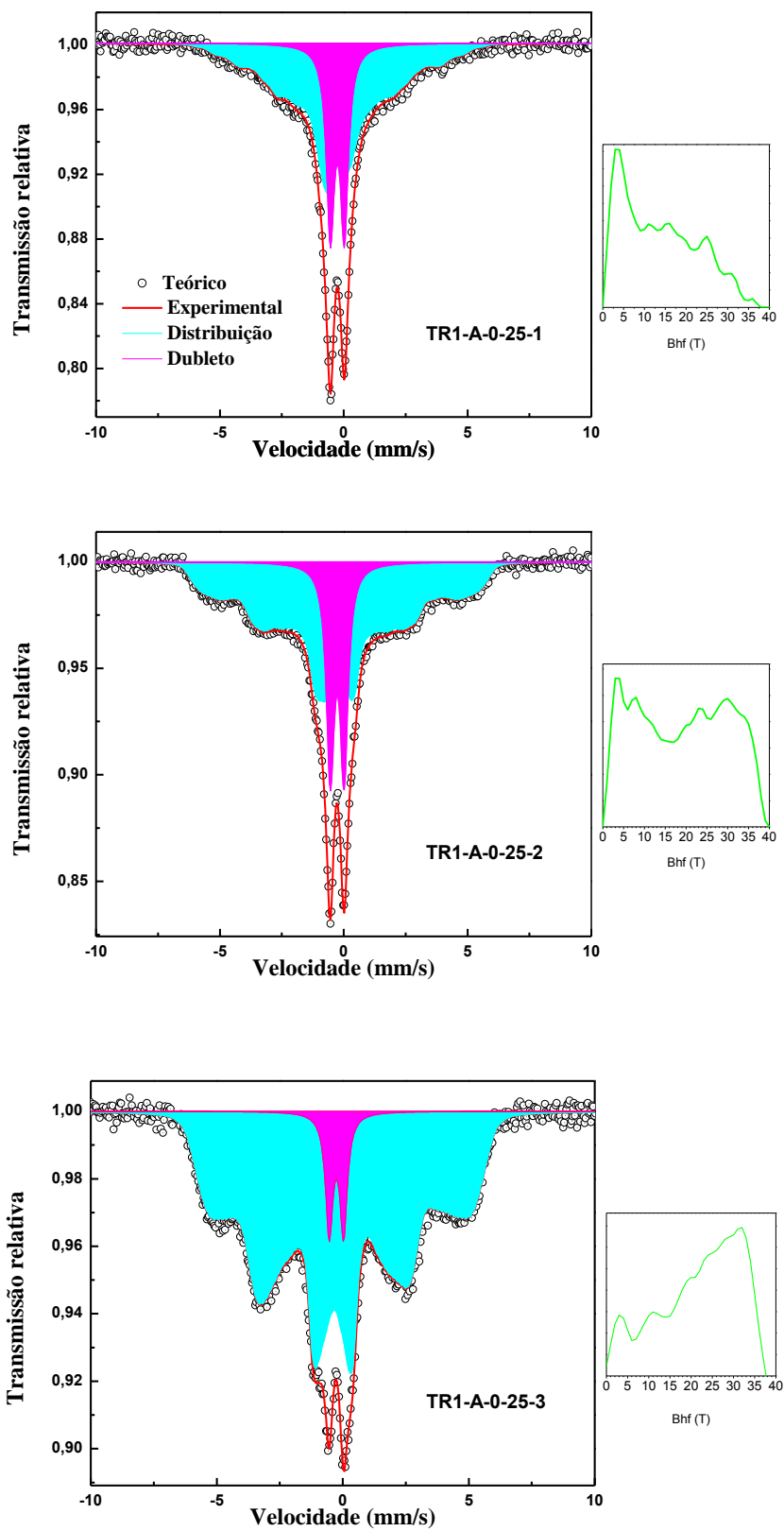


Figura 28- Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR1-A-0-25-1 (a), TR1-A-0-25-2 (b) e TR1-A-0-25-3 (c)

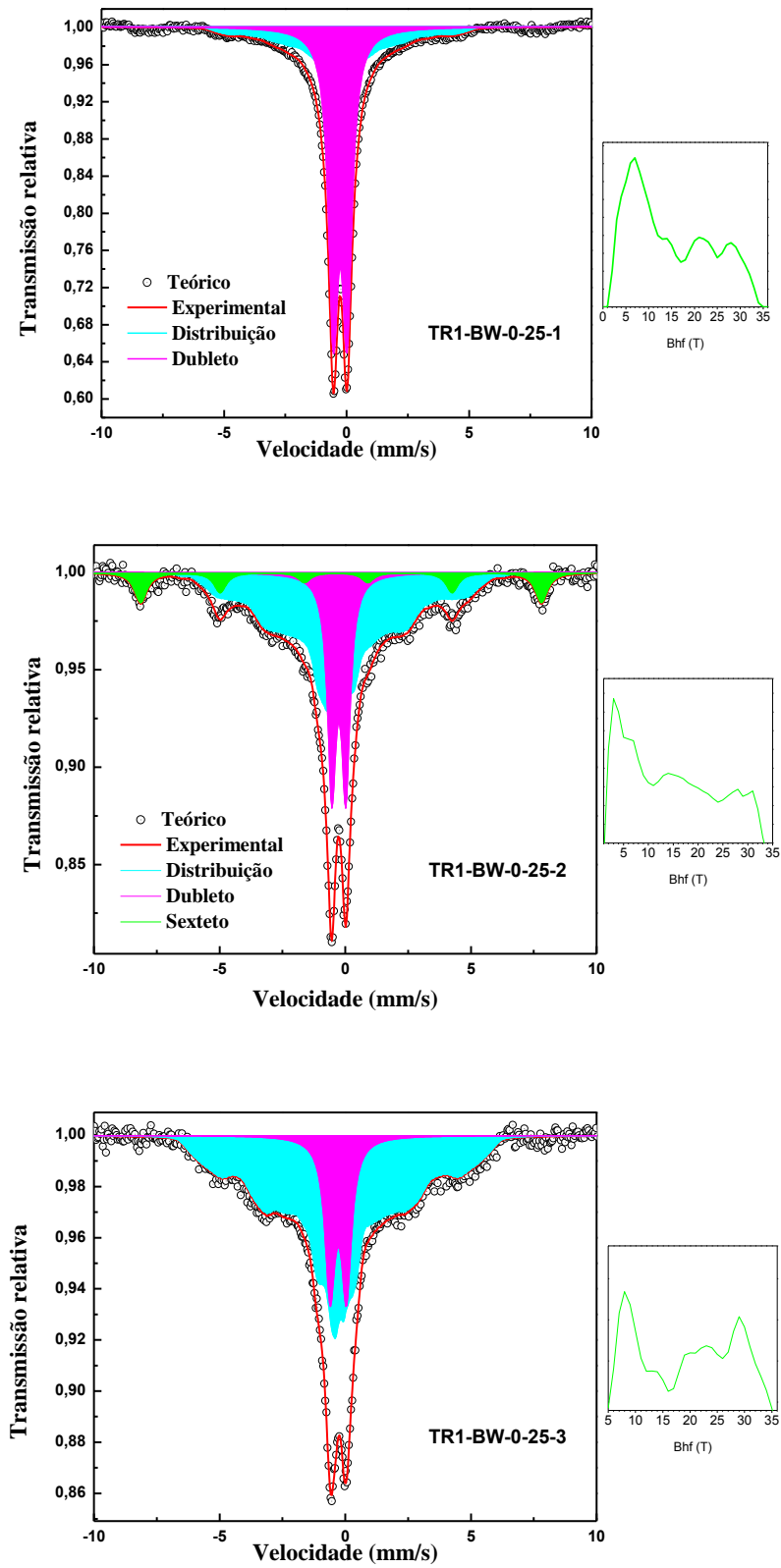


Figura 29- Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR1-BW-160-240-1 (a), TR1-BW-160-240-2 (b), e TR1-BW-160-240-3 (c)

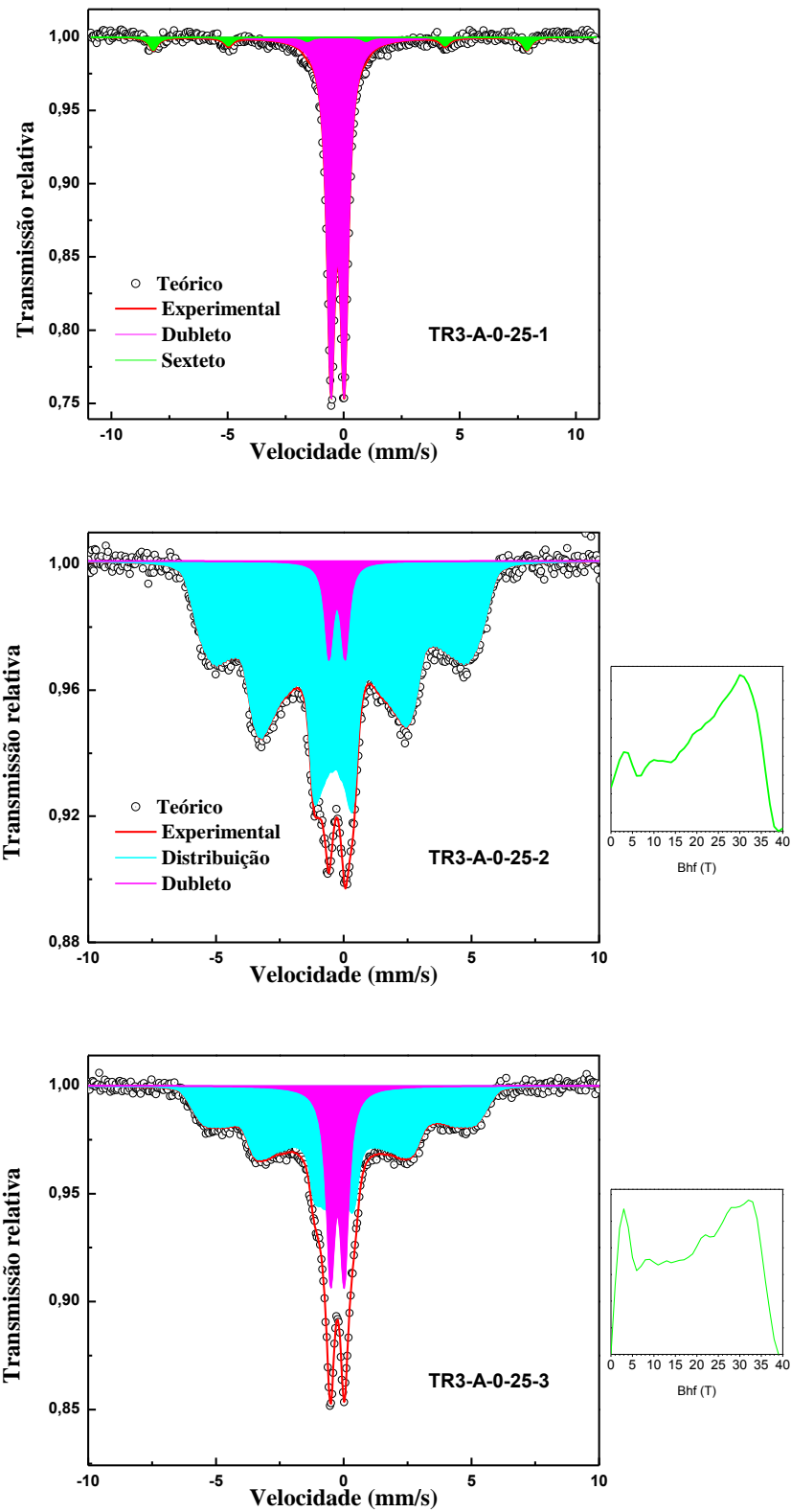


Figura 30 - Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR3-A-0-25-1 (a), TR3-A-0-25-2 (b) e TR3-A-0-25-3 (c)

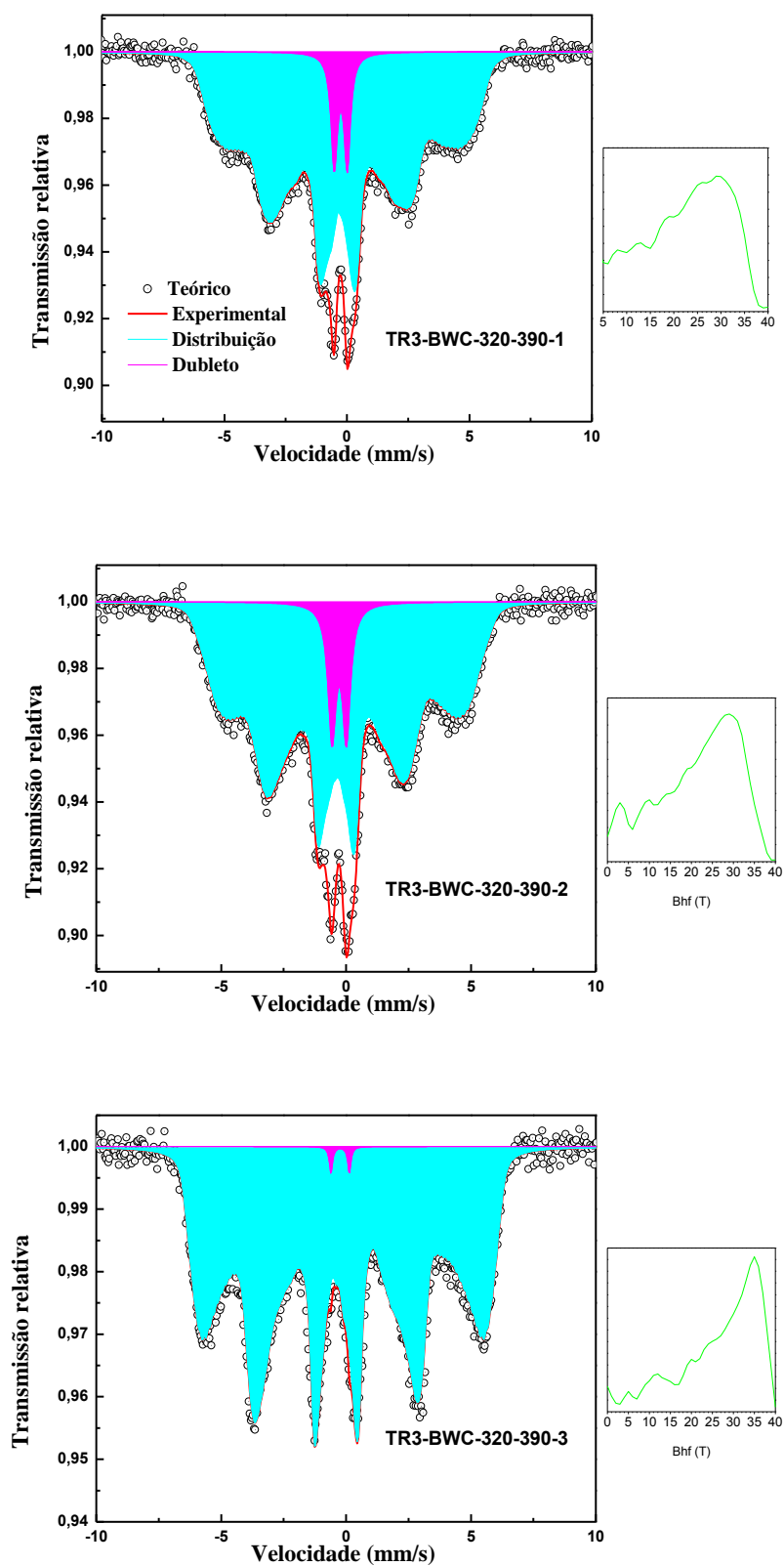


Figura 31 - Espectros Mössbauer obtidos em TA: TR3-BWC-320-390-1 (a), TR3-BWC-320-390-2 (b) e TR3-BWC-320-390-3 (c)

A Figura 32 mostra o espectro Mössbauer da goethita sintética, obtido em TA, ajustado só com uma distribuição de campo magnético. A existência de uma distribuição de campo magnético para uma amostra sintética, pura e plausivelmente bem cristalizada (conforme Figura 27), pode ser justificada, à semelhança das amostras naturais, pelo pequeno tamanho de partícula (ou cristalito), possivelmente inferior a  $1000 \text{ \AA}$  (VANDENBERGHE e GRAVE, 1986) do material preparado.

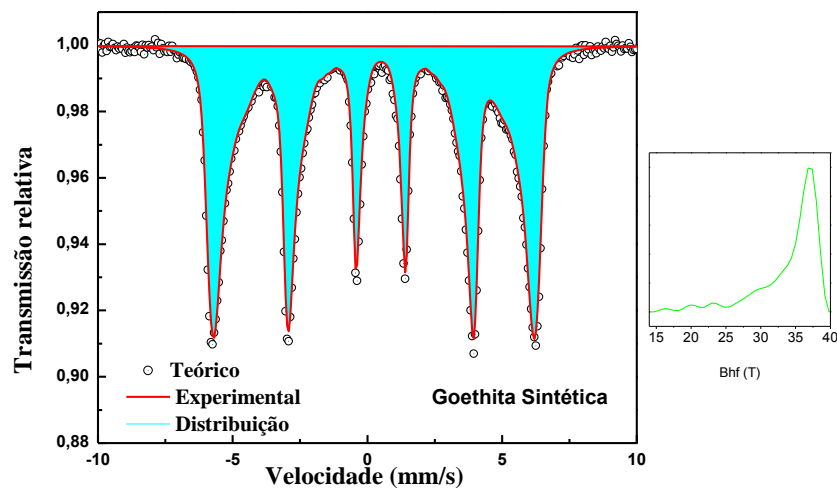


Figura 32 - Espectro Mössbauer obtidos em TA para a goethita sintética

O modelo de ajuste utilizado por Murad (1982) no estudo de goethitas sintéticas, “puras” e dopadas, caracterizadas em TA, também utiliza distribuição de campo hiperfino. Observa-se que o valor do campo médio do presente trabalho é 10% menor, quando comparado ao obtido por aquele autor para uma goethita sintética. Comparando, agora, com os valores encontrados por Broz e colaboradores (1990) em TA, que também se utilizaram de distribuição de campo no ajuste numérico em goethitas sintéticas, verifica-se que os campos obtidos pelos autores são, em média, 30% maiores do que o obtido para amostra sintética estudada. Já as goethitas sintéticas caracterizadas por Forsyth e colaboradores (1968), e cujo ajuste valeu-se de apenas um sexteto discreto, o campo magnético hiperfino determinado também foi maior (38,4 T). Embora este último modelo de ajuste seja diferente do adotado em nosso estudo, os parâmetros



hiperfinos respectivos às interações eletrostáticas (deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar) apresentam-se muito próximos aos aqui obtidos.

De fato, mesmo amostras sintetizadas em laboratório podem não formar partículas de tamanho uniforme, mas sim apresentar uma distribuição de tamanhos, distribuição esta que depende do método de síntese. Assim, o menor valor de campo magnético hiperfino (médio) aqui apresentado pela amostra sintética pode ser atribuído ao tamanho (médio) de partícula, eventualmente menor que o da goethita sintetizada por outros autores.

Apesar das diferenças entre amostras naturais e sintéticas, os parâmetros hiperfinos da amostra sintética, respectivos às interações eletrostáticas (deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar), são semelhantes aos obtidos para as componentes com distribuição de campo magnético das concreções caracterizadas. No entanto, foi observado para a goethita sintética um campo hiperfino (i.e.,  $B_{hf} = 34,1$  T) superior aos campos hiperfinos observados para as amostras naturais. O valor maior para o campo hiperfino obtido para a goethita sintética pode ser atribuído, então, à melhor cristalização da amostra (menos defeitos e/ou maior tamanho de cristalito), cuja consequência é um maior ordenamento dos momentos magnéticos do cátion férrico.

Os dados mostrados na Tabela 4 (revisão bibliográfica), coletados por Vandenberghe e de Grave (1988), obtidos para goethitas com diferentes graus de cristalinidade, são comparáveis aos apresentados pelas amostras naturais deste trabalho, as quais poderíamos ainda dividir em duas classes principais (com maior e menor grau de cristalinidade entre as mesmas). De acordo com a tabela, as amostras das concreções TR1-A-3, TR3-A-2, TR3-BWC (1 e 2) apresentam maior cristalinidade se comparadas à série de amostras composta por TR1-A (1 e 2), TR1-BW (1 e 3) e TR3-A-3, que seriam de cristalinidade inferior em relação às anteriores. Observa-se que, na segunda série, os valores de desdobramento quadrupolar possuem menor valor do que os apresentados por Vandenberghe e de Grave.

Os dubletos da fração paramagnética observados nas amostras naturais apresentam parâmetros hiperfinos semelhantes entre si, com o deslocamento isomérico variando entre 0,35 e 0,38 mm/s, enquanto o desdobramento quadrupolar varia entre 0,53 e 0,63 mm/s. Tipicamente, os valores do deslocamento isomérico da fração paramagnética são iguais aos da fração magnética, o que indica que o ferro é trivalente (i.e.,  $Fe^{3+}$  em coordenação octaédrica)

em ambos os casos (MURAD, 1988). Os valores referentes à interação quadrupolar apresentados na Tabela 11 para os espectros paramagnéticos das amostras naturais assemelham-se aos valores obtidos por Murad (1988), que apresentam variações entre 0,50 e 0,70 mm/s, consistente com o  $\text{Fe}^{3+}$  rodeado por oxigênios em octaedros distorcidos. Observa-se, ainda, que os desdobramentos quadrupolares deste trabalho têm valor e sinal diferentes para as duas frações de uma mesma amostra (i.e., magnética e não-magnética). Isto quer dizer que a direção do eixo Z principal do GCE no sítio do ferro é diferente da direção do campo magnético hiperfino (quando existir).

Neste ponto, pode-se afirmar que o sítio do dubleto pode ser associado à mesma fase goethita, particularmente à fração desta fase cujo volume de cristalito é inferior ao volume de bloqueio (KNOBEL, 2000). De acordo com a análise química, que indica baixo teor de outros cátions que não o ferro, a redução do campo hiperfino – eventualmente até campo zero - não pode ser atribuída à substituição do ferro por outros cátions, como muitas vezes observado em amostras minerais (D. C. GOLDEN, 1979) e sintéticas (MURAD e SCHWERTMANN, 1983).

Voltando às concreções TR1-BW-160-204-2 e TR3-A-0-25-1, o ajuste foi efetuado por meio de uma distribuição de campo hiperfino, um dubleto paramagnético - ambos pertencentes à fase goethita - e um sexteto discreto. Verifica-se que os parâmetros hiperfinos deste sexteto são compatíveis com os da hematita (VANDENBERGHE R. E., DE GRAVE E., 2013). A ausência deste óxido de ferro nos difratogramas respectivos às amostras em questão pode ser explicada pela constituição do óxido, plausivelmente estruturado em escala nanométrica. Neste caso, i.e., de ausência de ordem cristalográfica de “longo alcance”, não surgem picos de difração para a fase  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Por outro lado, embora no difratograma dessas amostras (Figuras 24-b e 25-a) seja possível observar a presença da caulinita, não é possível identificar esta fase por espectroscopia Mössbauer. Possivelmente, por que o ferro eventualmente substitucional ao alumínio na rede da caulinita, se houver, ocorre em pequena proporção, o que implicaria numa fração muito pequena do espectro Mössbauer.

Berquó *et al.* (2007) também observaram em uma amostra mineral a presença de goethita com hematita, com parâmetros comparáveis aos de TR1-BW-2 e TR3-A-1.

Tabela 11 - Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras estudadas

Amostra		Subespectro	$\delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	$\Delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)	
TR1	A-0-25	1	Dubleto	0,37	0,56	-	0,39	28,4
			Dist $B_{hf}$	0,37	-0,17	13,7**	0,27*	71,6
		2	Dubleto	0,37	0,56	-	0,38	23,8
			Dist $B_{hf}$	0,38	-0,19	19,3**	0,27*	76,2
		3	Dubleto	0,36	0,57	-	0,36	7,1
			Dist $B_{hf}$	0,36	-0,30	21,4**	0,27*	92,9
	BW-160-240	1	Dubleto	0,37	0,56	-	0,48	66,4
			Dist $B_{hf}$	0,36	-0,19*	14,3**	0,27*	33,6
		2	Dubleto	0,37	0,56	-	0,41	10,8
Dist $B_{hf}$			0,36	-0,24	16,3**	0,27*	64,4	
Sexteto 1			0,38	-0,20	49,4	0,59	24,8	
3		Dubleto	0,38	0,61	-	0,47	21,3	
	Dist $B_{hf}$	0,38	-0,16	17,7**	0,27*	78,7		
TR3	A-0-25	1	Dubleto	0,37	0,57	-	0,29	91,8
			Sexteto 1	0,33	-0,14	49,9	0,46	8,2
		2	Dubleto	0,37	0,63	-	0,37	6,2
			Dist $B_{hf}$	0,37	-0,27	21,0**	0,27*	93,8
		3	Dubleto	0,35	0,53	-	0,40	22,1
			Dist $B_{hf}$	0,37	-0,22	19,9**	0,27*	77,9
	BWC-320-390	1	Dubleto	0,36	0,53	-	0,32	6,8
			Dist $B_{hf}$	0,37	-0,24	21,2**	0,27*	93,2
		2	Dubleto	0,38	0,57	-	0,40	8,9
			Dist $B_{hf}$	0,36	-0,28	21,5**	0,27*	91,1
		3	Dubleto	0,37*	0,55*	-	0,38	1,2
			Dist $B_{hf}$	0,36	-0,28	26,6**	0,27*	98,8
Goethita Sintética		Dist $B_{hf}$	0,37	-0,26	34,1**	0,27*	100	

\* Parâmetros fixados no ajuste; \*\* valor médio da distribuição de campo magnético.

É interessante considerar, ainda, que substâncias magneticamente ordenadas podem ter uma interação de quadrupolo sobreposta à interação hiperfina magnética. Isto está relacionado com o desdobramento quadrupolar observado no estado paramagnético pela equação (Murad, 1988).

$$\Delta_{mag} = \frac{\Delta_{pm}(3\cos^2\theta - 1)}{2}$$

onde  $\Delta_{mag}$  e  $\Delta_{pm}$  são os desdobramentos quadrupolares observados nos estados magneticamente ordenado e paramagnético, respectivamente, e  $\theta$  é o ângulo entre o eixo Z principal, do gradiente campo elétrico (GCE) e a direção de magnetização.

Calculando este ângulo pela fórmula acima, para todos os espectros com distribuição de campo magnético hiperfino, obtém-se os valores expressos na Tabela 12.

Tabela 12 - Ângulo entre a direção do campo magnético hiperfino e o eixo Z principal do GCE no sítio do ferro da goethita presente nas diferentes concreções

Amostra			$\Delta_{pm}$ (mm/s)	$\Delta_{mag}$ (mm/s)	$\theta(^{\circ})$
TR1	A-0-25	1	0,56	-0,17	68,78
		2	0,56	-0,19	70,89
	BW-160-240	1	0,56	-0,19	77,40
		2	0,56	-0,24	66,54
		3	0,61	-0,16	77,40
TR3	A-0-25	2	0,63	-0,27	76,24
		3	0,53	-0,22	79,79
	BWC-320-390	1	0,53	-0,24	85,61
		3	0,55	-0,28	68,78

Uma média dos valores do ângulo resulta  $\theta = 74,6^{\circ}$ . Supondo que o eixo Z principal está na direção do eixo cristalográfico  $\underline{c}$  – o que é comum, mas não necessariamente verdadeiro - o ângulo indica que a magnetização não está na direção do eixo  $\underline{c}$ , como frequentemente

considerado na literatura. No entanto, a confirmação de tal resultado exige o estabelecimento real da direção do eixo Z, estabelecida ou calculada a partir da posição atômica dos íons na rede da goethita.

### *Espectroscopia Mössbauer em Baixa Temperatura*

Nas Figuras 33, 34, 35 são apresentados os espectros Mössbauer obtidos a 25 K, para algumas das concreções estudadas. Observa-se que todos os espectros apresentam forma semelhante, i.e., só com fração magnética, demandando um procedimento de ajuste comum para todas as medidas. Assim sendo, foram utilizados dois sextetos discretos para efetuar os ajustes tanto para as amostras naturais, quanto para a amostra sintética. Os parâmetros hiperfinos relativos às amostras caracterizadas a 25 K são apresentados na Tabela 13.

Nas medidas das concreções TR1-A-0-25-1 e TR1-BW-160-240-1, correspondentes à mesma classe de solo, mostradas nas Figuras 33-a e 33-b, respectivamente, observa-se os dois subespectros magnéticos, que são sextetos discretos bem resolvidos, com parâmetros hiperfinos comparáveis. De novo, há uma correlação entre o campo magnético hiperfino e a área subespectral, sendo que, em ambos os casos, o sexteto de menor campo apresenta menor área relativa.

À baixa temperatura, os espectros obtidos para TR1-A-0-25-2 (Figura 34-a) e TR1-A-0-25-3 (Figura 34-b) apresentam parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais semelhantes entre si (e com os anteriores).

Para conduzir o ajuste dos espectros das concreções TR3-A-0-25-2 (Figura 35-a) e TR3-BWC-320-390-1 (Figura 35-b), ambas pertencentes ao LATOSSOLO VERMELHO férrico, em diferentes horizontes, utilizou-se a mesma rotina anterior. Verifica-se que, dentre as concreções caracterizadas em 25 K, a TR3-A-0-25-2 apresentou a menor área subespectral referente ao sexteto de menor campo.

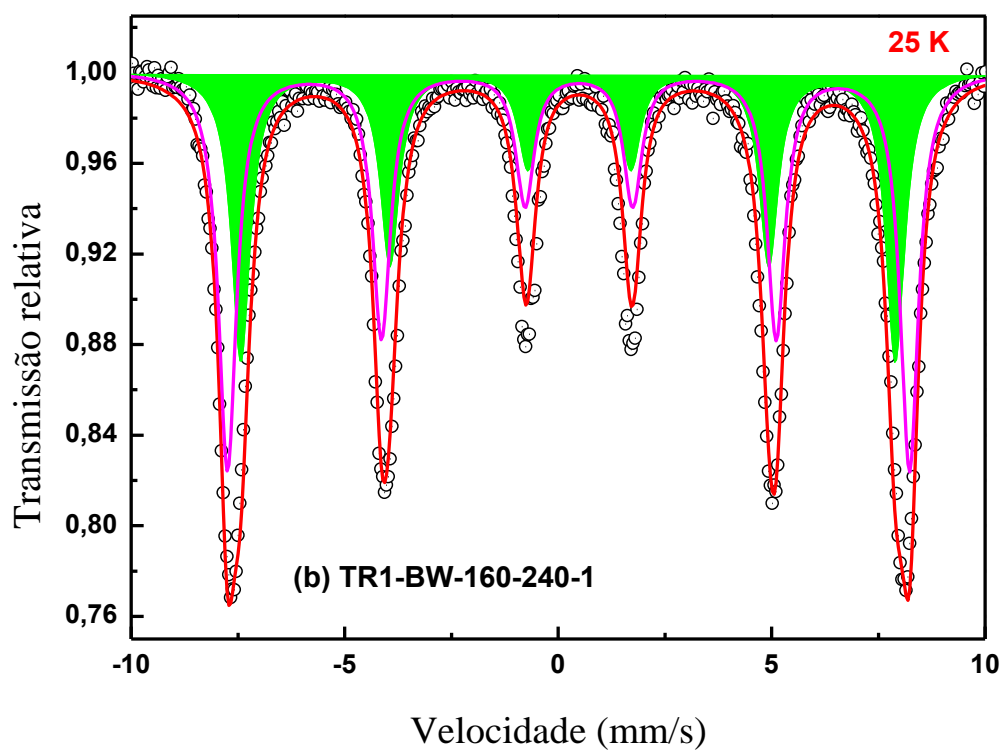
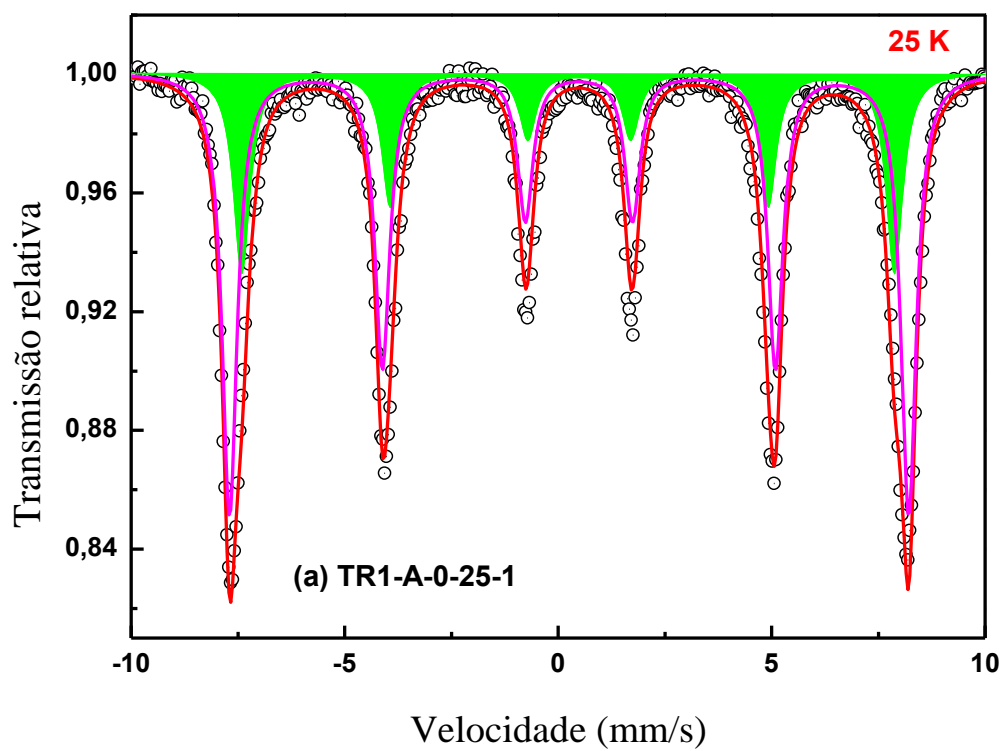


Figura 33 - Espectros Mössbauer obtidos a 25 K, para as amostras TR1-A-0-25-1 (a) e TR1-BW-160-240-1(b)

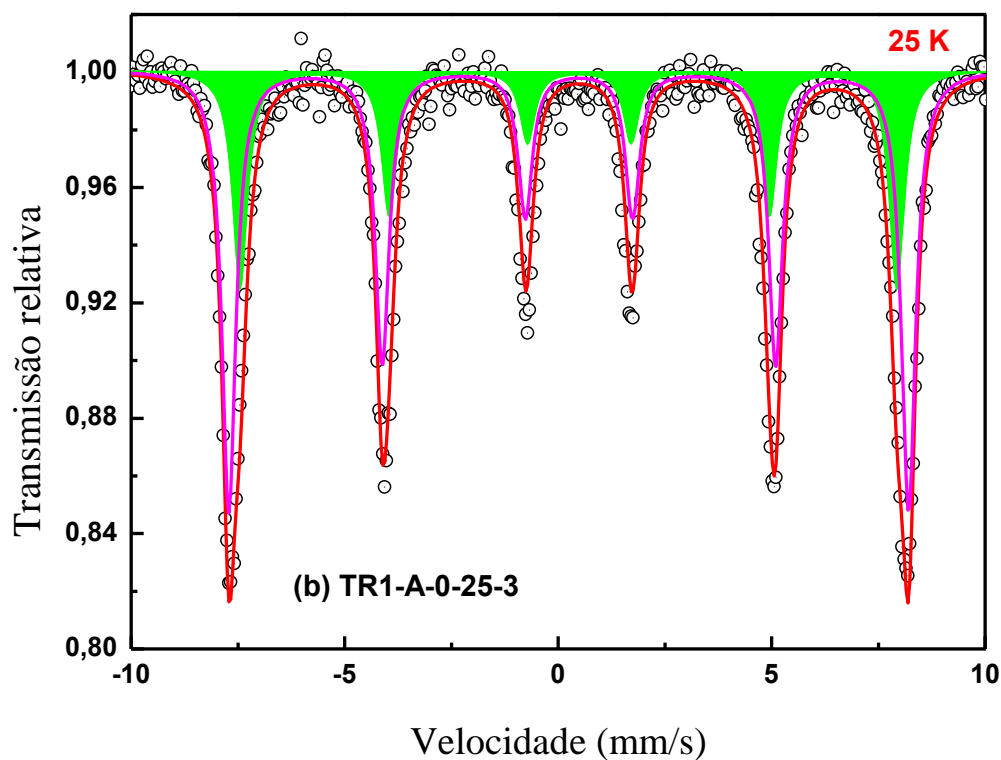
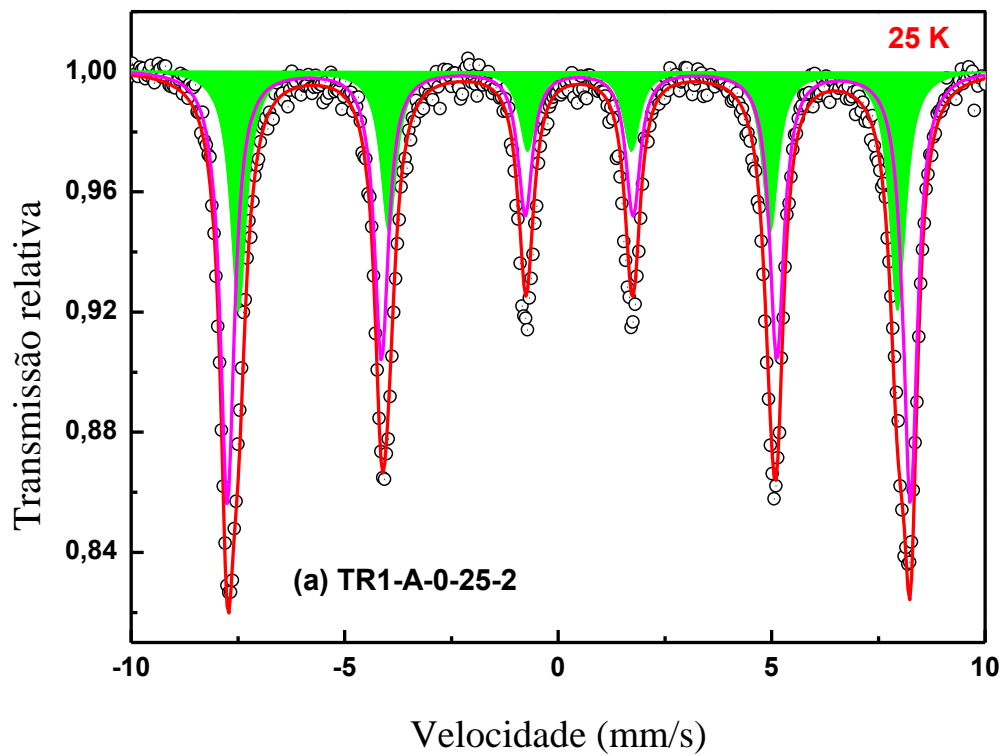


Figura 34 - Espectros Mössbauer obtidos a 25 K, para as amostras TR1-A-0-25-2 (a) e TR1-A-0-25-3 (b)

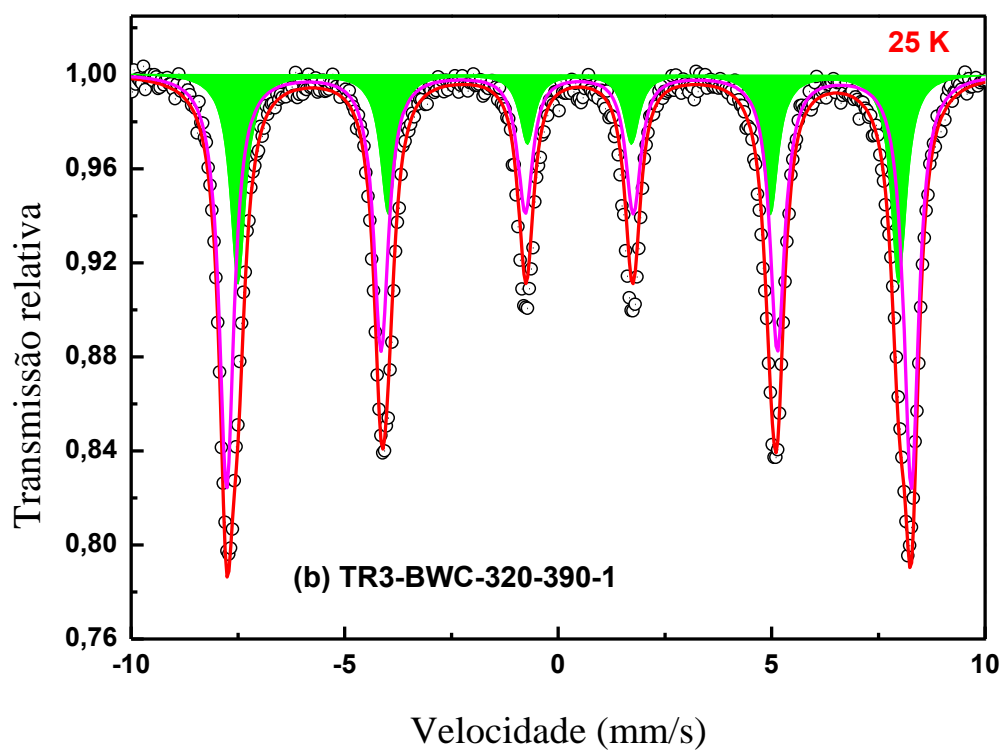
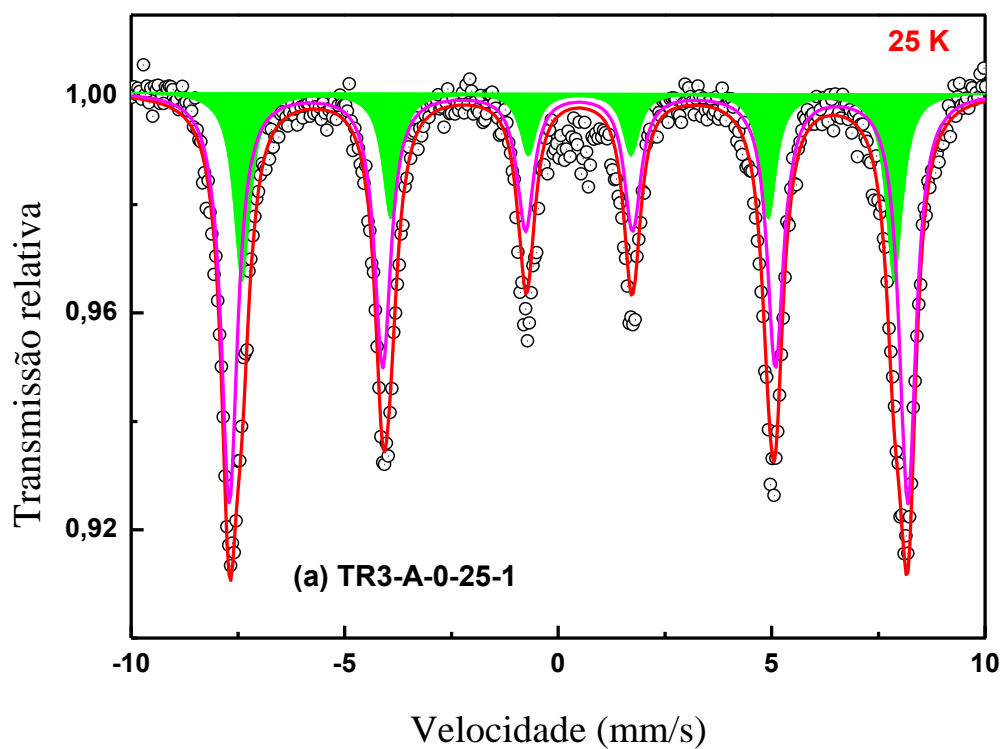


Figura 35 - Espectros Mössbauer obtidos a 25 K, para as amostras TR3-A-0-25-2 (a) e TR3-320-390-1 (b)



Na Figura 36, está o espectro da mesma goethita sintética caracterizada anteriormente em TA (Figura 32). Observa-se que o espectro experimental obtido é similar àqueles das amostras naturais igualmente caracterizadas em baixa temperatura, mantendo a correlação entre campo e área subspectral. Porém, como era previsto por ser uma amostra supostamente melhor cristalizada, apresenta valores de campo magnético – i.e., para ambos os sextetos constituintes, seja o de menor campo magnético (i.e., 49,4 T) ou o de maior campo magnético (i.e., 50,8 T) – mais elevados do que os campos médios das amostras naturais. Como argumentado no caso das medidas em TA, esta diferença pode ser atribuída à melhor cristalinidade da amostra sintética.

Por outro lado, o deslocamento isomérico de todos espectros aumentou em baixa temperatura (~ 30%), devido ao efeito Doppler de segunda (COHEN, 1981), enquanto que o desdobramento quadrupolar manteve-se próximo àqueles valores medidos em TA. De amostra para amostra, é pequena a variação de ambas as interações hiperfinas.

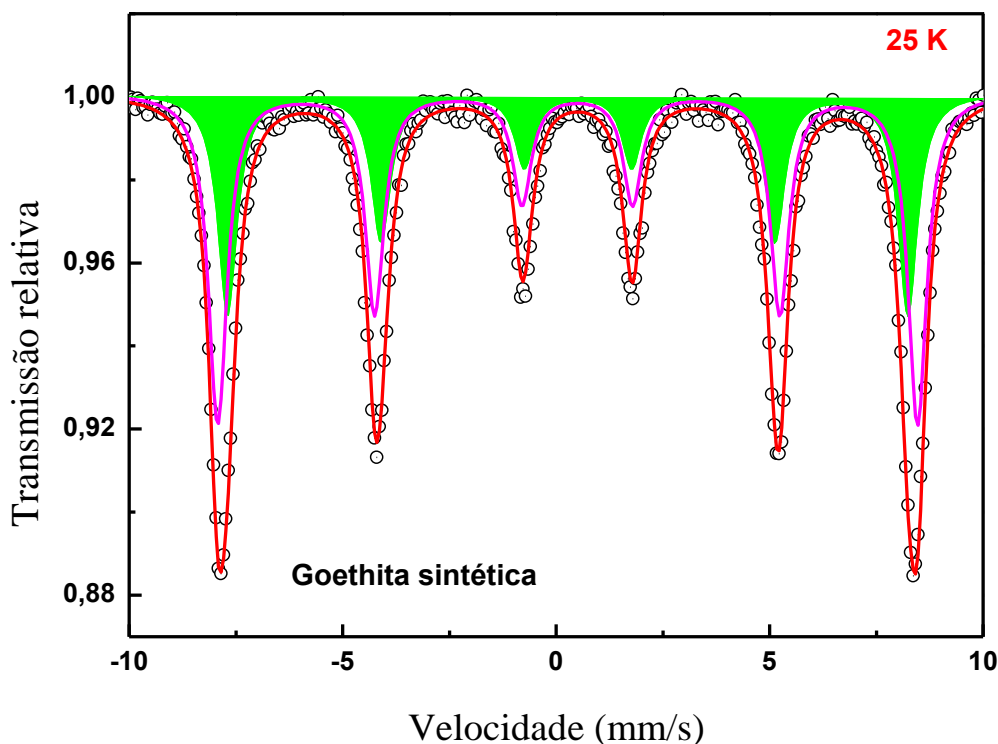


Figura 36 - Espectro Mössbauer obtido a 25 K para a goethita sintética

Tabela 13 - Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais obtidos à 25 K para algumas concreções

Amostra	Subespectro	$\delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	$\Delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	$B_{hf}$ (T)	$\Gamma$ (mm/s)	Área (%)
TR1-A-0-25-1	Sexteto 1	0,47	-0,26	47,4	0,48	33,4
	Sexteto 2	0,48	-0,23	49,3	0,43	66,6
TR1-BW-160-240-1	Sexteto 1	0,48	-0,26	47,5	0,54	43,3
	Sexteto 2	0,47	-0,24	49,5	0,51	56,7
TR1-A-0-25-2	Sexteto 1	0,48	-0,27	47,9	0,46	38,6
	Sexteto 2	0,48	-0,24	49,6	0,40	61,3
TR1-A-0-25-3	Sexteto 1	0,48	-0,25	47,7	0,43	34,9
	Sexteto 2	0,48	-0,24	49,4	0,40	65,1
TR3-A-0-25-2	Sexteto 1	0,48	-0,27	47,4	0,47	31,8
	Sexteto 2	0,48	-0,25	49,3	0,47	68,2
TR3-BWC-320-390-1	Sexteto 1	0,48	-0,26	48,0	0,44	34,6
	Sexteto 2	0,48	-0,24	49,7	0,42	65,4
Goethita Sintética	Sexteto 1	0,50	-0,24	49,4	0,55	41,4
	Sexteto 2	0,49	-0,23	50,8	0,53	58,6

É importante salientar que o ajuste dos espectros em baixa temperatura utilizando-se dois sextetos discretos não tem paralelo na literatura (cf. revisão bibliográfica). A qualidade dos ajustes, considerando o conjunto dos espectros ajustados, torna plausível a existência de dois sítios magnéticos, identificáveis só em baixas temperaturas. Atribuímos os dois sextetos que compõem o espectro total à existência de duas regiões na goethita, diferentes do ponto de vista magnético.

Duas linhas de interpretação são possíveis:

1. A região que corresponde ao sexteto de menor campo hiperfino seria aquela região vizinha a qualquer vacância existente na goethita. Como visto anteriormente, a existência de vacâncias catiônicas na goethita é proposta com frequência na literatura,

levando a considerá-las como uma característica real desta fase, mesmo no equilíbrio termodinâmico. A outra região, que corresponderia ao maior sexteto, seria aquela mais afastada de qualquer vacância, onde predomina uma ordem magnética mais forte.

2. Os dois sextetos são consequência de uma distribuição bi-modal no tamanho dos cristalitos que compõem a goethita, sendo o sexteto de maior valor originado no grupo de cristalitos de maior tamanho;

Mesmo com diferenças nos critérios de ajuste numérico, com relação a medidas em baixas temperaturas feitas por outros autores é interessante comparar com (BROZ, REIMAN e SEDLAK, 1990) e (BERQUÓ, IMBERNON, *et al.*, 2007).

Todos os espectros medidos em 5 K, da série de goethitas sintéticas estudada por Broz e colaboradores (1990), consistiram de um único sexteto simétrico, com um campo médio entre as amostras de 50,2 T. Em 4,2 K a amostra de goethita natural estudada por Berquó *et al.* (2007), onde foi revelada apenas uma fase ferruginosa, ajuste foi obtido com um sexteto único com valores muito próximos para o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar aqui medidos e, também, um campo hiperfino de valor similar ao maior sexteto aqui identificado.

## 5. CONCLUSÕES

1. O ferro é, largamente, o maior constituinte metálico das concreções estudadas; manganês e alumínio são os principais elementos minoritários;
2. A goethita aparece como fase majoritária; algumas concreções evidenciaram, além da goethita, a presença de caulinita e hematita como fases minoritárias, que aparecem simultaneamente em algumas amostras;
3. As fases minerais existentes nas concreções têm cristalização deficiente;
4. Apesar de provenientes de diferentes classes de solos e coletadas em diferentes horizontes, as concreções são semelhantes quanto às propriedades químicas, estruturais e hiperfinas;
5. A goethita presente nas concreções é constituída de duas regiões submicrométricas, magneticamente distintas.

## 6. REFERÊNCIAS

BERQUÓ, T. S. *et al.* Low temperature magnetism and Mössbauer spectroscopy study from natural goethite. **Physics and Chemistry of Minerals**, 34, July 2007. 287-294.

BERTOLANI, F.; ROSSI, M.; MENK, J. R. F. O solo e suas potencialidades. In: KRASILCHIK, M.; POTUSCHKA, N. N. **Pesquisa Ambiental**: construção de um processo participativo de educação e mudança. [S.l.]: EDUSP, 2006. p. 251-268.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. Solo ao nosso redor. In: \_\_\_\_\_ **Elementos da natureza e propriedades dos Solos**. 3. ed. [S.l.]: Bookman, 2013. p. 3-29.

BRAND, R. A. **Normos-90 Mössbauer Fitting Progran Package**. [S.l.]: Universität Duisburg, 1994.

BROZ, D.; REIMAN, S. I.; SEDLAK, B. Mössbauer study of defective goethite. **Hyperfine Interactions**, 60, August 1990. 1011-1014.

CAMPOS, M. C. C.; QUEIROZ, S. B. Reclassificação dos perfis descritos no Levantamento Exploratório - Reconhecimento de Solos do Estado da Paraíba. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**, 6, 1º Sem 2006.

CHAN, M. *et al.* Models of iron oxide concretion formation: field, numerical, and laboratory comparisons. **Geofluids**, 7, 2007. 1-13.

CHESWORTH, W. **Encyclopedia of soil sciencie**. New York: Springer, 2008. 860 p.

COHEN, R. L. **Applications of Mossbauer Spectroscopy**. [S.l.]: [s.n.], 1981.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. Characterization. In: \_\_\_\_\_ **The iron oxides**: structure, properties, reactions, occurrence, and uses. [S.l.]: Weinheim: Wiley VCH, 2003. Cap. 7, p. 139-184.

COSTA, A. C. S.; BIGHAM, J. M. Óxidos de Ferro. In: MELO, V. F.; ALLEONI, R. F. **Química e mineralogia do solo**. Viçosa: SBCS, 2009. Cap. Parte 1, p. 505-572.

COSTA, L.; OLSZEWSKI, N. Caracterização da paisagem do Cerrado. In: FALEIRO, F. G.; FARIAS NETO, A. L. **Savanas: desafios e estratégias para o equilíbrio entre sociedade, agronegócio e recursos naturais**. Planaltina: EMBRAPA, 2008. Cap. 12, p. 363-378.

D. C. GOLDEN, L. H. B. S. B. W. J. M. B. Mössbauer Studies of Synthetic and Soil-Occurring Aluminum-Substituted Goethites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 802-808, 1979.

EMBRAPA. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, Brasília, 2013.

EMBRAPA SOLOS. Manual de Métodos de Análise de Solos, Rio de Janeiro, n. 2º, p. 140-142, 2011.

FERREIRA, B. A. *et al.* Oxidos de Ferro das frações areia e silte de um nitossolo desenvolvido de basalto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 27, 2003. 405-413.

FONTES, M. R. *et al.* Concreções feruginosas de alguns solos Brasileiros II. Caracterização Mineralógica. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, 1985. 119-123.

FONTES, M. R.; RESENDE, M. R. A. C. Concreções ferruginosas de alguns solos Brasileiros. Caracterização Química. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, Campinas, 9, 1985. 113-117.

FORSYTH, J. B.; HEDLEY, I. G.; JOHNSON, C. E. The magnetic structure and hyperfine field of goethite ( $\alpha$ -FeOOH). **Journal of Physics C: Solid State Physics**, 1968.

GASPARATOS, D. Fe-Mn concretions and nodules to sequester heavy metal in soils. In: LICHTFOUSE, E.; SCHWARZBAUER, J.; ROBERT, D. **Environmental Chemistry for a Sustainable World**. [S.l.]: Springer, 2012. p. 443-474.

IBGE. **Manuais técnicos em Geociências - Manual técnico Pedologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: IBGE, v. 4, 2007.

ICDD - INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)**. [S.l.]: [s.n.], 2004.

KNOBEL, M. Partículas Finas: Superparamagnetismo e Magnoresistência Gigante. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 22, 2000. ISSN 3.

KOSTENKOV, N. M. **Oxidation-Reduction REgimes in Soils of PEriodica Overmoistening**. Moscow: Nauka, 1987.

LEPSCH, I. F. **19 Lições de Pedologia**. 1. ed. [S.l.]: Oficina de Textos, 2011.

MOREIRA, H. L.; OLIVEIRA, V. A. Evolução e Gênese de um Plintossolo Pétrico concrecionário êutrico argilossólico no município de Ouro Verde de Goiás. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, 32, 2003. 1683-1690.

MURAD, E. Mossbauer spectra of goethite: evidence for structural imperfections. **Mineralogical Magazine**, 1979. 355- 361.

MURAD, E. The characterization of goethite by Mossbauer spectroscopy. **American Mineralogist**, 67, 1982. 1007-1011.

MURAD, E. Properties and Behavior of Iron Oxides as Determined by Mössbauer Spectroscopy. In: J. W. STUCKI, B. A. G. U. S. **Iron in Soils and Clays Minerals**. [S.l.]: [s.n.], v. 217, 1988. p. 309-350.

MURAD, E.; SCHWERTMANN, U. The Influence of Aluminium Substitution and Crystallinity on the Mössbauer Spectra of Goethite. **Clay Minerals**, 18, September 1983. 301-312.

OLIVEIRA, B. Princípios básicos para classificação e sinopse dos principais grandes grupos de solos do mundo. In: MONIZ, A. C. **Elementos de Pedologia**. São Paulo: Polígono, 1972. p. 351-362.

OLIVEIRA, C. V. *et al.* Caracterização de concreções ferro-mangânicas de solos de calcário no norte do Estado de Minas Gerais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, 25, Jul/Set 2001. 565-574.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, 36, 2013. 123-130.

PARTITI, C. S. D. M. **Espectroscopia Mössbauer na Análise de óxidos e Hidróxidos de Ferro**. XXX Congresso Brasileiro de Ciências do Solo. Recife: [s.n.]. 2005.

PEREIRA, G.; ANJOS, L. H. C. Formas extraíveis de ferro em solos do Estado do Rio de Janeiro. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 23, 1999. 371-382.

ROSAS, M.; RIBEIRO, L. B. O.; ARAUJO FILHO, J. C. Caracterização Morfologia do Solo. In: KER, J. C., et al. **Pedologia - Fundamentos**. Viçosa: Sociedade Brasileira do Solo, 2012. Cap. 3, p. 48-79.

SAMBATTI, J. A. *et al.* Relações entre a substituição isomórfica de Fe por Al e as características químicas e mineralógicas de hematitas sintéticas. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, 26, 2002. 117-124.

SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides. Viii. Unit-cell dimensions of al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, 32, 1984. 36-44.

SCHWERTMANN, U.; FANNING, D. S. Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in loess in Bavaria. **Soil Science Society of America Journal**, 40, 1976. 731-739.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in Soil Environments**. [S.l.]: Soil Sci. Soc. Amer, 1977. p. 145-180.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron Oxides. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. Madison: Soil Science Society of America Books Series, 1989. p. 379-438.

SCHWERTMANN, U.; TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B. & W. S. B. **Minerals in Soil environments**. 2°. ed. [S.l.]: Soil Sci. Soc. Am. Book Series, 1989. p. 379-438.

SHARMA, K. V.; KLINGELHOFER, G.; NISHIDA, T. Mossbauer Spectroscopy: Applications in Chemistry, Biology, and Nanotechnology. In: SHARMA, K. V.;



KLINGELHOFER, G.; NISHIDA, T. **Enhancing the possibilities of  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer Spectrometry**. [S.l.]: [s.n.], 2013. Cap. 20.

SOARES, M. F. **Caracterização química e mineralógica de concreções ferruginosas de alguns solos brasileiros**. UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA. Viçosa, p. 62. 1980.

SOUZA, F. A. L. **Estudo por efeito Mossbauer de concreções ferruginosas de algumas regiões brasileiras**. UFMG - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS. [S.l.]. 1982.

SPRECHER, S. W. Basic Concep of Soil Sciencie. In: RICHARDSON, J. L.; VEPRASKAS, M. J. **Wetland Soils: Genesis, hidrology, Landscape and classification**. [S.l.]: LEWIS PUBLISHER, 2000. Cap. 1, p. 3-18.

SZYMANSKI, W.; SKIBA, M.; BLACHOWSKI, A. Mineralogy of Fe-Mn nodules in Albeluvisols in the Carpathian Foothills, Poland. **Geoderma**, 2014. 102-110.

TIMOFEEVA, Y. O.; GOLOV, V. I. Accumulation of microelements in iron nodules in concretions in soils: A review. **Eurasian Soil Science**, 43, 4 Abril 2010.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. Soil Survey Division Staff. In: \_\_\_\_\_ **Examination and Description of Soils**. [S.l.]: [s.n.], 1993. Cap. 3, p. 134.

UZOCHUKWU, G. A.; DIXON, J. B. Manganeses oxide minerals in nodules of two soils of Texas and Alabama. **Soil Science Society Am.**, 50, 1986. 1358-1363.

VANDENBERGHE ROBERT E., DE GRAVE EDDY. Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth Sciences. In: YUTAKA YOSHIDA, G. L. **Mössbauer Spectroscopy Tutorial Book**. [S.l.]: Springer, 2013. Cap. 3, p. 91-186.

VANDENBERGHE, R. E.; GRAVE, E.  $^{57}\text{Fe}$  Mossbauer effect study of well-crystallized goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ). **Hyperfine Interactions**, 28, February 1986. 643-646.

VIEIRA, L. S. O Perfil do Solo. In: \_\_\_\_\_ **Manual de ciencias do solo**. [S.l.]: Agronomica Ceres, 1975. p. 150-232.

WINTERS, E. Ferromanganiferrous Concretions from Some Podzolic Soils Soil Sci. [S.l.]: [s.n.], v. 46, 1938. p. 113-121.

YARILOVA, E. A. Investigations into the Migration of Manganese in Soils. In: \_\_\_\_\_  
**Tr. Pochv. Inst. im. V.V. Dokuchaeva.** Moscow: [s.n.], v. 24, 1940. p. 304-351.

YOSHIDA, Y.; LANGOUCHE, G. Sciences, Application of Mössbauer Spectroscopy in Earth. In: YOSHIDA, Y.; LANGOUCHE, G. **Mössbauer Spectroscopy - Tutorial Book.** [S.l.]: [s.n.], 2013. Cap. 3.

ZHANG, M.; KARATHANASIS, A. D. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky Afisols with perched ater tables. In: ZHANG, M.; KARATHANASIS, A. D. **Clays and Clays Minerals.** [S.l.]: [s.n.], v. 45, 1997. p. 428-439.

**ANEXO I.**

FICHA DE CAMPO-PEDOLOGIA						
<p>CLASSIFICAÇÃO: Nitossolo Vermelho Latossólico            LOCALIZAÇÃO: 0243878 (24° 23,689') 7299733 (53°31,525') 22UTM            Altitude: 395 m            SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: terço superior encosta, 10% de declividade,            MATERIAL ORIGINÁRIO: basalto.            RELEVO LOCAL E REGIONAL: Relevo ondulado.            EROSÃO: Não aparente.            DRENAGEM: Acentuadamente drenado.            PEDREGOSIDADE E ROCHOSIDADE: Cascalhos e lava báltica em diferentes estágios de decomposição por todo perfil.            VEGETAÇÃO PRIMÁRIA E USO ATUAL: Floresta Temperada, pastagem.</p>					<p><b>PERFIL Nº 1</b>  <b>CÓDIGO: TR1</b>            DESCRITO POR:            Alexandre            Chistofaro Silva            Antonio Carlos            Costa</p>	
HORIZONTE		A	Bt	Bw		
PROFUNDIDADE (cm)		0-25	25-100	100+		
COR	SECO	-	-	-		
	ÚMIDO	10R 2,5/2	10R 3/3	10R 3/3		
MOSQUEADO	QUANT	-	-	-		
	TAMAN	-	-	-		
	CONTR	-	-	-		
	COR	-	-	-		
TEXTURA		Argiloso	Muito Argiloso	Muito Argiloso		
ESTRUTURA	GRAU	Forte	Forte	Forte		
	TAMAN	pequena	Grande	Pequena		
	FORMA	Granular	-	Granular		
CONSISTÊNCIA	SECO	-	-	-		
	ÚMIDO	-	-	-		
	MOLHADO			-		
POROS	QUANT.	Poucos	Poucos	Poucos		
	TAMAN.	médios e grandes	Grandes	Grandes		
RAIZES	QUANT.	Abundante	Abundante	-		
	DIÂM.			-		
TRANÇOS	TOPOG.	Plana	Plana	-		
	NITIDEZ	Clara	Clara	-		
AMOSTRA		1	2	3		
OBSERVAÇÕES: Milho em plantio Direto, concreção de Fe na transição Bt com Bw.						

**FICHA DE CAMPO-PEDOLOGIA**

CLASSIFICAÇÃO: Latossolo Vermelho Férrico  
 LOCALIZAÇÃO: 0796652 (24° 30,934') 7285547 (54°04,343')  
 22UTM  
 Altitude: 371 m  
 SITUAÇÃO E DECLIVIDADE: Topo, 0-3% de declividade.  
 MATERIAL ORIGINÁRIO: basalto.  
 RELEVO LOCAL E REGIONAL: Relevo plano.  
 EROSIÃO: Não aparente.  
 DRENAGEM: Seca.  
 PEDREGOSIDADE E ROCHOSIDADE: Cascalhos e de lava báltica em diferentes estágios de decomposição por todo perfil.  
 VEGETAÇÃO PRIMÁRIA E USO ATUAL: Floresta Temperada, pastagem.

**PERFIL Nº 2**  
 Marechal Cândido Rondon  
**CÓDIGO: TR3**  
 Pedreira  
 DESCRITO POR:  
 Alexandre Chistofaro Silva  
 Antonio Carlos Costa  
 DATA: 10/10/2012

HORIZONTE		A	Bw	BC	CR	IIC
PROFUNDIDADE (cm)		0-25	25-320	320-390	390-470+	470+
MOS QUEADO	OR	SECO	-	-	-	-
		ÚMIDO	-	-	-	-
MOS QUEADO		QUANT	-	-	-	-
		TAMAN	-	-	-	-
		CONTR	-	-	-	-
		COR	-	-	-	-
TEXTURA		-	-	-	-	-
ES TRITURA		GRAU	-	-	-	-
		TAMAN	-	-	-	-
		FORMA	-	-	-	-
C ONSISTÊ		SECO	-	-	-	-
		ÚMIDO	-	-	-	-
		MOLHADO	-	-	-	-
ORO		QUANT.	-	-	-	-
		TAMAN.	-	-	-	-
AIZE		QUANT.	-	-	-	-
		DIÂM.	-	-	-	-
RAN		TOPOG.	-	-	-	-
		NITIDEZ	-	-	-	-
AMOSTRA		-	-	-	-	-

OBSERVAÇÕES: Amostra de Brita, A=Basalto, B=Basalto, C= Horizonte C, D= Horizonte CR, E= Horizonte BC, F= Horizonte Bw, G= Horizonte A.

