

SEÇÃO II - QUÍMICA E MINERALOGIA DO SOLO

ÓXIDOS DE FERRO DAS FRAÇÕES AREIA E SILTE DE UM NITOSSOLO DESENVOLVIDO DE BASALTO⁽¹⁾

B. A. FERREIRA⁽²⁾, J. D. FABRIS⁽³⁾, D. P. SANTANA⁽⁴⁾ & N. CURTI⁽⁵⁾

RESUMO

Foi estudada a composição mineralógica dos óxidos de ferro das frações areia, silte e argila de cinco amostras coletadas de um perfil de um Nitossolo Vermelho desenvolvido de basalto toleítico, localizado próximo a Tupaciguara (18° 35' 33" S; 48° 42' 18" O), na região do Triângulo Mineiro, Minas Gerais. Porções de areia e de silte foram submetidas à separação magnética e a ataques químicos seletivos com NaOH 5 mol L⁻¹ e com uma mistura ditionito-citrato-bicarbonato, com o objetivo de identificar os principais óxidos de ferro magnéticos e suas associações mineralógicas. Maghemita (fórmula ideal, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) foi o único mineral magnético identificado nas frações areia e silte; não foi encontrada evidência de ocorrência de magnetita nessas frações. Os resultados Mössbauer apenas sugerem a co-existência de mais de um tipo cristalquímico de maghemita, na fração areia, embora não sejam claramente separáveis dos espectros Mössbauer obtidos sem campo magnético aplicado. A fase magnética mais rica em Al tem fórmula média, deduzida de resultados de microsondagem eletrônica, $\text{Fe}_{2,36(2)}^{3+} \text{Al}_{0,24(2)}^{3+} \text{Ti}_{0,06(3)}^{4+} \otimes_{0,341(1)} \text{O}_4$ (\otimes = vacância catiônica). A ilmenita férrica detectada de dados Mössbauer na porção magnética da fração silte corresponde a uma solução sólida $x\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3(1-x)\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$, com $x \approx 0,83$. São discutidas algumas dificuldades e alternativas de interpretação dos resultados Mössbauer, como os do presente caso, em que ocorrem contribuições espectrais simultâneas de hematita e maghemita.

Termos de indexação: Mössbauer, magnetização, maghemita, ilmenita.

⁽¹⁾ Parte da Tese de Mestrado do primeiro autor apresentada ao Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Realizada com apoio financeiro do CNPq e da FAPEMIG. Recebido para publicação em fevereiro de 2002 e aprovado em março de 2003.

⁽²⁾ Professora da Faculdade de Ciências Biológicas e da Saúde, Centro Universitário Newton Paiva. CEP 30460-000 Belo Horizonte (MG). E-mail: beatriz.prof@newtonpaiva.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG. Campus-Pampulha, CEP 31270-901 Belo Horizonte (MG). E-mail: fabris@dedalus.lcc.ufmg.br

⁽⁴⁾ Pesquisador da EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo. Caixa Postal 151, CEP 35701-970 Sete Lagoas (MG). E-mail: derli@cnpm.embrapa.br

⁽⁵⁾ Professor do Departamento de Ciência do Solo, Universidade Federal de Lavras – UFLA. CEP 37200-000 Lavras (MG). E-mail: niltcuri@ufla.br

SUMMARY: IRON OXIDES OF SAND AND SILT FRACTIONS IN A NITOSSOLO DEVELOPED FROM BASALT

The iron oxide mineralogy of sand, silt and clay fractions was studied in five soil materials. Samples were collected from a pedon of a Red Nitossolo (Brazilian Soil Classification; related to an Alfisol in US Soil Taxonomy) developing on a tholeiitic basalt, near the town Tupaciguara (18° 35' 33" S; 48° 42' 18" W) in the region of Triângulo Mineiro, state of Minas Gerais, Brazil. Portions of sand and silt were analyzed by magnetic separation and selective chemical treatments with NaOH 5 mol L⁻¹, and with a dithionite-citrate-bicarbonate mixture to identify the main iron oxides and their mineralogical associations. Powder X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy analyses of these granulometric fractions revealed that maghemite (ideal formula, $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$) was the only detectable magnetic mineral; no evidence for the existence of magnetite was found in the coarse fractions of this soil. Based on the Mössbauer data, the possibility of co-existence of more than one crystallochemical maghemite type in the sand fraction may be presumed, but no further analysis with applied magnetic field was performed to confirm this hypothesis. From the electronic microprobe, the magnetic phase with highest Al content presented a chemical composition that corresponds to the averaged formula $\text{Fe}_{2,36(2)}^{3+} \text{Al}_{0,24(2)}^{3+} \text{Ti}_{0,06(3)}^{4+} \text{Å}_{0,341(1)} \text{O}_4$ (⊗ = cation vacancy). The ferric ilmenite found by the Mössbauer data in the magnetic part of the silt fraction is a solid solution ($x\text{Fe}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3(1-x)\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3$; $x \approx 0,83$). Some difficulties of interpretation and alternatives to results of the Mössbauer analysis are discussed for cases, as the present, where soil samples contain mineral mixtures of hematite and maghemite.

Index terms: Mössbauer, magnetization, maghemite, ilmenite.

INTRODUÇÃO

A análise mineralógica de misturas como as encontradas nos solos é um problema complexo, do ponto de vista experimental. Existem, genericamente, algumas dificuldades metodológicas, que incluem: (a) heterogeneidade espacial do material de solo, que requer critérios de amostragem consistentes com o objetivo do estudo; (b) complexa associação de minerais; (c) baixa cristalinidade de alguns minerais que contêm ferro estrutural; (d) pequenas dimensões e larga distribuição de tamanho das partículas e (e) substituição isomórfica de ferro por outros elementos na estrutura cristalina do óxidos.

A difratometria de raios-X de amostras policristalinas é a técnica física mais imediata e classicamente empregada na identificação das fases mineralógicas e no monitoramento da preparação das amostras, em laboratório. Se a mistura contém muitas fases em graus variáveis de cristalinidade, a superposição da contribuição difratométrica individual de cada componente pode levar a interpretações ambíguas. Em tais situações, algumas condições adequadas de preparação da amostra e de medida física podem mitigar essas dificuldades.

Solos tropicais são tipicamente ricos em óxidos, principalmente de ferro e de alumínio. Se os óxidos (termo usado aqui para, genericamente, designar

também hidróxidos e oxidróxidos) de ferro são o objetivo da análise, a identificação e a caracterização detalhada de alguns desses minerais são facilitadas pela prévia remoção de outras fases, como por tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ (Norrish & Taylor, 1961; Kämpf & Schwertmann, 1982), que dissolve, seletivamente, silicatos e gibbsita (fórmula ideal, $\text{Al}(\text{OH})_3$).

A amostra assim concentrada em óxidos de ferro pode ainda ser submetida a tratamentos químicos diferenciais subsequentes, para enriquecimento das fases oxídicas, objeto da análise mais detalhada. O ataque com a mistura ditionito-citrato-bicarbonato (DCB) (Mehra & Jackson, 1960) remove preferencialmente a hematita ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$), em relação à maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), e a maghemita pedogênica, em relação à magnetita (Fe_3O_4) litogênica (Singer et al., 1995). Oxalato de amônio ataca magnetita (Blesa et al., 1986) e, se a reação é realizada em ausência de luz, remove também óxidos de ferro amorfos (Schwertmann, 1959; 1964; 1973; Mckeague et al., 1967).

Por ser técnica de alta especificidade e sensibilidade e permitir medidas de características hiperfinas do ⁵⁷Fe em ampla faixa de temperatura da amostra, a espectroscopia Mössbauer é, conceitualmente, ferramenta experimental poderosa na caracterização de óxidos de ferro de solos (Fabris & Coey, 2002).

Os métodos de dissolução química diferencial também são determinantes na análise Mössbauer, isoladamente ou de forma combinada a outros procedimentos laboratoriais, tais como: (a) medidas a baixas temperaturas, para atenuar efeitos de relaxação superparamagnética, considerando os pequenos tamanhos de partículas; (b) medidas com campo magnético externo intenso, aplicadas à amostra, para separar a contribuição espectral de cada sítio magnético e (c) análise numérica de resultados Mössbauer, em casos especiais, para efetuar a distribuição de campo hiperfino ou de desdobramento quadrupolar ou, ainda, modelos adequados de relaxação. De qualquer modo, o conjunto de informações só é consistentemente interpretado pelo concurso de outras técnicas, além da espectroscopia Mössbauer, como difratometria de raios-X, análise química, magnetometria e microscopias, ótica e eletrônica, entre outras.

A par destas considerações, é ainda importante mencionar que a espectroscopia Mössbauer tem sido mais recentemente empregada com indubitável vantagem no estudo mineralógico de amostras de solos tropicais (Bigham et al., 1978; Coey et al., 1991; Fontes et al., 1991; Jesus Filho et al., 1995; Fabris et al., 1997; Fabris et al., 1998), sobretudo das fases oxidicas ferruginosas mais comuns. Além de ocorrerem em relativamente altas proporções nesses pedossistemas, os óxidos de ferro (também de Al^{3+} e Ti^{4+} , entre outros cátions) e suas soluções sólidas despertam especial interesse prático, por exercerem papel relevante, por exemplo: (a) na relação solo-planta; (b) como indicadores dos processos de pedogênese e (c) como critérios auxiliares de agrupamento e hierarquização dos solos (EMBRAPA, 1999).

Os óxidos de ferro mais comumente encontrados nos solos brasileiros são hematita, goethita (fórmula ideal, $\alpha-FeOOH$), maghemita, magnetita e ilmenita ($FeTiO_3$) e, dadas as condições de intensa lixiviação, típicas das regiões tropicais e subtropicais, alguns desses óxidos podem ter dominância quantitativamente importante no pedossistema, conforme a litologia dominante no material de origem e os mecanismos de pedogênese.

Hematita e goethita são, mais comumente, fases residuais de decomposição de silicatos (hematita pode ter origem predominantemente litogênica em solos de determinados materiais de origem, como itabirito); maghemita e magnetita podem ser herdadas diretamente do material de origem ou ser formadas ou alteradas durante a pedogênese; ilmenita tende a ter origem litogênica, na forma de solução sólida do tipo $xFeTiO_3 \cdot (1-x)Fe_2O_3$; para as de origem máfica, com $0,8 \leq x \leq 0,9$ (Goulart, 1994; Doriguetto et al., 1998), em pedodomínios derivados de rocha máfica.

O presente trabalho foi dedicado ao estudo da mineralogia dos óxidos de ferro de um perfil de

Nitossolo Vermelho desenvolvido de basalto toleítico, da região do Triângulo Mineiro (MG).

MATERIAL E MÉTODOS

O material foi coletado de um único perfil de um Nitossolo Vermelho (conforme o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, descrito em EMBRAPA, 1999) situado a 37,2 km de Tupaciguara ($18^\circ 35' 33'' S$; $48^\circ 42' 18'' O$), à margem da BR 452 e a aproximadamente 540 m de altitude. As amostras foram codificadas, conforme as profundidades aproximadas de coleta: TM0700 (topo), TM070M (~0,5 m), TM0701 (~1 m), TM0702 (~2 m) e TM0703 (~3 sm).

As cinco amostras foram secas ao ar, desagregadas manualmente e, em seguida, passadas em peneira de abertura de malha de aproximadamente 2 mm (9 mesh), para obtenção da terra fina seca ao ar (TFSA). A análise granulométrica da TFSA foi realizada segundo os procedimentos convencionais de laboratórios (Vettori, 1969; EMBRAPA, 1979). Foram obtidos 10 dag kg^{-1} de areia, 21 dag kg^{-1} de silte e 69 dag kg^{-1} de argila para o horizonte diagnóstico referente à amostra coletada entre 0,40-0,60 m.

A separação das frações granulométricas de todas as amostras foi efetuada por adição de cerca de 300 mL de água a cada amostra de 50 g de TFSA. Para obter a fração areia passou-se a suspensão em peneira de malha de 63 μm (230 mesh). Para separar as frações silte e argila, adicionaram-se algumas gotas de solução 5 mol L^{-1} de NH_4OH , como dispersante à suspensão obtida após a separação da areia, que foi, em seguida, centrifugada durante 3 min, a 1.000 rpm. Repetiu-se o procedimento até que o sobrenadante se apresentasse visualmente límpido, considerado isento de partículas de argila (Jackson, 1969). Após esse procedimento, o centrifugado (fração silte) e o sobrenadante (fração argila) foram secos em estufa, a 60 °C.

As frações areia e silte foram separadas magneticamente da seguinte forma: cerca de 10 g de amostra foram colocados em béquer de 100 mL, com água até a metade de seu volume, submetendo-se a mistura à agitação com agitador de bastonete magnético, com constante troca das águas de lavagem, até que essas se tornassem límpidas, indicando que a maior parte de material não-magnético havia sido eliminado. Todo o material obtido foi seco em estufa, a 60 °C.

A dissolução de cada uma das amostras ao longo do perfil (TFSA e as frações granulométricas areia, silte e argila) para a análise química foi realizada por ataque ácido, partindo-se de cerca de 1 g de amostra, pesado com precisão analítica, com a mistura de 20 mL de HF, 10 mL de HCl e 5 mL de $HClO_4$ concentrados, em banho de areia, até secura

completa. Retomou-se o resíduo com adição de HF e HCl e, novamente, deixou-se em banho de areia, até secar completa. Finalmente, 20 mL de HCl foram adicionados, levados à chapa, sob aquecimento, e transferidos para balão de 100 mL (Jeffery & Hutchison, 1981). Todas as soluções obtidas dos ataques químicos foram analisadas em espectrômetro por indução de plasma (ICP), modelo Spectroflame, da Analytical Instruments, ou em absorção atômica, modelos Varian AA6 e Hitachi Z-8200. A composição química dos materiais estudados é apresentada no quadro 2.

A dosagem de silício das amostras ao longo do perfil (TFSA e as frações granulométricas areia, silte e argila) sem tratamento químico prévio foi feita por ataque básico, com 0,5 g de uma mistura fundente constituída de Na_2CO_3 e H_3BO_3 (6:1), adicionada a 0,1 g da amostra (precisão analítica). Toda a mistura foi aquecida a 1.000 °C, durante 25 min. O material foi dissolvido em 60 mL de HCl 1:1, diluindo-se para 250 mL, conforme procedimento descrito por Jeffery & Hutchison (1981).

Nas frações grosseiras (areia e silte) das amostras TM070M e TM0702, foram feitos também tratamentos químicos seletivos com NaOH 5 mol L⁻¹ sob ebulição, por uma hora (tratamento que, aqui, será referido como T1), conforme descrito em Norrish & Taylor (1961) e Kämpf & Schwertmann (1982), e extrações com DCB (tratamento T2), segundo Mehra & Jackson (1960). Para concentrar a ilmenita relativamente a outras fases mineralógicas, na amostra TM070M, utilizou-se uma mistura de HCl e H_2SO_4 (5 mL de HCl e de 2 a 3 gotas de H_2SO_4 concentrados, a 0,100 g de concentrado magnético, sob aquecimento, em banho de areia). Repetiu-se o procedimento até que não se detectasse nenhuma magnetização residual, monitorada visualmente, com um ímã de mão.

As análises por difratometria de raios-X (DRX, radiação $\text{CuK}\alpha$ ou $\text{CoK}\alpha$), método do pó, foram realizadas com um difratômetro Rigaku modelo Geigerflex, dotado de um monocromador de grafite, para o feixe difratado. Foi usado NaCl como padrão interno. Os espectros Mössbauer, com a amostra na temperatura do ambiente e na de 85 K foram obtidos com um espectrômetro a aceleração constante da fonte de ^{57}Co em matriz de Rh, com cerca de 25 mCi de atividade. A magnetização de saturação foi medida com um magnetômetro portátil para solos, a campo magnético constante de 0,3 tesla, idealizado e construído conforme Coey et al. (1992).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O quadro 1 revela que o conteúdo de Fe_2O_3 varia de 15,2 (conforme dados reportado para o basalto toleítico do mesmo local de amostragem das

amostras de solo deste trabalho, por Jesus Filho et al. (1995)), a 26,2 dag kg⁻¹, da amostra da rocha fresca, para as de TFSA (amostra do topo). A mesma tendência é verificada, ainda que em proporções menores, da composição dessa rocha fresca, para as frações areia (15,2 a 21,8 dag kg⁻¹) e argila (15,2 a 17,0 dag kg⁻¹) e maiores para a silte (15,2 a 30,5 dag kg⁻¹) das amostras estudadas.

Genericamente, os teores de CaO e MgO decrescem, enquanto os de TiO_2 e MnO crescem, na mesma direção. A fração silte concentra os maiores teores de TiO_2 . Os teores de SiO_2 decrescem nas frações silte e argila e aumentam na areia; os de Al_2O_3 decrescem em praticamente 50 % na areia (mas muito menos no silte) e aumentam na argila. A análise da rocha fresca por DRX evidencia a presença essencialmente de plagioclásios e augita, conforme Jesus Filho et al. (1995).

Os difratogramas (Figura 1) relativos às frações areia, silte e argila da amostra coletada a 2 m de profundidade mostram reflexos decorrentes de anatásio, gibbsita, hematita, maghemita, quartzo e rutilo, além de argilominerais do grupo da caulinita. Os reflexos no difratograma da fração argila são relativamente mais largos do que os correspondentes nas frações areia e silte. Esse efeito é característico de dispersão do feixe de raios-X por partículas pequenas (< 2 μm) nessa fração.

Os resultados confrontados da variação da composição química e da mineralogia do material desse solo ao longo do perfil e da rocha fresca (Jesus Filho et al., 1995) indicam que Fe e Al são, de alguma forma, retidos na forma de óxido (hematita) e hidróxido (gibbsita), respectivamente, enquanto silicatos primários (plagioclásios e augita) são alterados durante a pedogênese, para a formação de minerais caulíníticos (tipo 1:1). É importante ressaltar que não foi observada a presença de deformação de minerais do tipo 2:1.

Os resultados de análise química das frações areia e silte das amostras de solo coletadas a 0,5 e 2 m de profundidade, magneticamente concentradas e tratadas com NaOH 5 mol L⁻¹ (T1) e DCB (T2), são apresentados no quadro 2. Os teores de ferro aumentam significativamente com a concentração magnética. Em ambas as frações, o tratamento com NaOH promove aumento e o com DCB remoção de ferro, mas em proporções relativamente menores do que o enriquecimento obtido com a concentração magnética. O tratamento T1, seguido do T2, concentra titânio na areia por um fator 2,6 (na amostra coletada a 0,5 m) e 3,8 (2 m); no silte, em torno de 1,7 (0,5 m) e 3,4 (2 m), em relação às amostras não tratadas. Os teores de alumínio decrescem à metade na areia e de um fator 12 (0,5 m) e aproximadamente 5 (2 m) no silte, com os mesmos tratamentos. Para os demais elementos, não há tendência nítida, exceto para o manganês, cujos teores tendem a aumentar após T2 (Quadro 2).

Quadro 1. Composição em Fe, Al, Ti, Mn Si, Ca e Mg e perda por calcinação dos materiais do Nitossolo Vermelho desenvolvido de basalto, de acordo com a profundidade de coleta da amostra

Profundidade	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	SiO ₂	CaO	MgO	PPC	Total	
— m ————— dag kg ⁻¹ —————										
Rocha fresca ⁽¹⁾	15,2	12,0	3,7	0,2	49,8	6,8	3,8	2,3	93,7	
TFSA	Topo	26,2	15,4	5,9	0,3	32,8	0,5	0,8	1,5	83,4
	0,5	26,8	15,9	6,9	0,4	34,2	0,4	0,9	1,2	86,7
	1	25,9	16,9	5,6	0,3	35,1	0,4	0,9	1,3	86,4
	2	23,8	16,1	5,0	0,2	35,3	0,5	1,2	1,5	83,6
	3	24,5	16,3	5,3	0,3	34,9	0,8	1,3	1,9	85,2
Areia	Topo	21,8	6,8	3,7	0,3	58,1	0,3	0,7	1,0	92,8
	0,5	16,1	4,3	5,5	0,4	63,6	0,2	0,8	1,0	91,7
	1	15,9	4,4	5,7	0,5	68,9	0,1	0,8	nd	96,3
	2	21,7	6,5	5,9	0,3	58,6	0,3	1,2	1,1	95,5
	3	21,8	6,2	5,0	0,3	56,1	0,4	1,3	nd	91,1
Silte	Topo	30,5	11,4	11,6	0,5	29,3	0,8	1,2	1,3	86,6
	0,5	35,6	8,5	19,2	0,6	28,8	0,3	0,9	1,4	95,2
	1	32,2	10,2	14,3	0,6	30,1	0,4	0,9	1,2	89,9
	2	30,6	11,8	12,2	0,3	30,8	0,5	1,0	1,2	88,4
	3	28,9	12,9	10,5	0,4	30,0	0,8	1,4	1,7	86,6
Argila	Topo	17,0	21,4	1,7	0,2	36,3	0,6	0,9	1,9	79,9
	0,5	22,9	18,1	3,6	0,2	33,8	0,7	1,0	1,6	81,8
	1	16,8	21,3	1,5	0,1	36,8	0,5	1,0	1,6	79,6
	2	22,3	21,1	3,4	0,1	35,8	0,6	0,9	nd	84,2
	3	16,2	22,3	1,8	0,1	36,1	0,8	1,2	1,1	79,6

⁽¹⁾ Dados da rocha retirada do mesmo perfil de Nitossolo Vermelho (Jesus Filho et al., 1995). PPC = perda por calcinação; nd = não determinado.

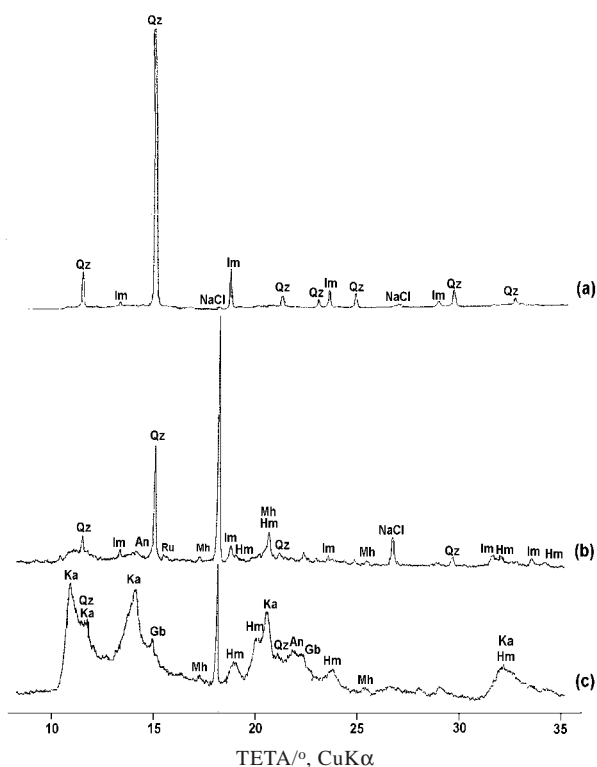


Figura 1. DRX das frações areia (a), silte (b) e argila (c) referentes à amostra coletada a 2 m de profundidade. Radiação K α Co. An = anatásio; Ka = argilomineral do grupo da caulinita; Gb = gibbsita; Mh = maghemita; Hm = hematita; Qz = quartzo; Im = ilmenita; Ru = rutilo; NaCl - cloreto de sódio.

Os efeitos da concentração magnética e dos tratamentos com NaOH e DCB podem ser também verificados pelos difratogramas de raios-X, como os relativos à fração silte da amostra coletada a 2 m de profundidade (Figura 1). Os reflexos devidos à maghemita e à ilmenita tendem a se tornar mais intensos, enquanto os de quartzo virtualmente desaparecem. O efeito da concentração magnética, medido pela magnetização de saturação (σ), é significativo nas frações areia e silte; na fração argila, somente o tratamento com NaOH mostrou algum efeito mensurável de aumento da magnetização (Quadro 3).

A análise dos espectros Mössbauer (Figura 2), obtidos na ausência de campo magnético aplicado à amostra, não é direta. Algumas informações qualitativas podem, no entanto, ser tiradas de características gerais dos espectros magnéticos, como, por exemplo: (a) não há padrão característico de Fe²⁺, ou de valência mista Fe^{3+/2+} nos subspectros, como seria de se esperar, caso ocorresse magnetita, e (b) a linha 1 de ressonância (mais à esquerda, nos espectros da figura 2), das seis linhas, é menos intensa e mais larga do que a linha 6 (à direita). Dos difratogramas de raios-X, as amostras têm hematita e maghemita. A diferença de intensidades das linhas de ressonância Mössbauer pode primariamente ser atribuída à coexistência das duas fases mineralógicas. A análise mais precisa requer a aplicação de campo magnético intenso, para separar as contribuições espectrais de cada uma dessas.

Quadro 2. Resultado da análise dos elementos com maiores teores, das amostras coletadas a 0,5 e 2 m de profundidade, das frações areia e silte, antes de qualquer tratamento e após concentração magnética (CM) e tratamentos com NaOH (T1) seguidos de 4xDCB (T2)

	Sem tratamento		CM		T1		T2	
	0,5 m	2 m	0,5 m	2 m	0,5 m	2 m	0,5 m	2 m
dag kg ⁻¹								
Areia								
Fe ₂ O ₃	1,61	2,17	7,42	6,29	8,15	7,55	6,33	7,15
Al ₂ O ₃	0,43	0,65	0,78	0,66	0,37	0,42	0,20	0,33
TiO ₂	0,55	0,59	0,18	1,81	2,02	1,90	3,20	3,33
MnO	0,04	0,03	0,14	0,10	0,13	0,11	0,10	0,05
CaO	0,02	0,03	0,04	0,02	0,01	0,04	0,01	0,01
MgO	0,08	0,12	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06
Silte								
Fe ₂ O ₃	3,56	3,06	6,60	6,35	7,05	7,26	6,99	6,61
Al ₂ O ₃	1,45	1,18	0,35	0,63	0,15	0,23	0,12	0,22
TiO ₂	1,92	1,22	3,02	2,86	3,22	3,18	3,27	4,18
MnO	0,06	0,03	0,10	0,09	0,10	0,11	0,09	0,12
CaO	0,03	0,05	0,02	0,02	0,004	0,005	0,02	0,02
MgO	0,09	0,10	0,05	0,05	0,05	0,04	0,06	0,07

Quadro 3. Valores de magnetização de saturação em campo magnético constante de 0,3 tesla, das frações areia e silte (sem tratamento e após concentração magnética - CM) e da fração argila (antes e depois do tratamento T1)

Profundidade	Areia		Silte		Argila	
	Sem tratamento	CM	Sem tratamento	CM	Bruta	T1
m	$\sigma/J T^{-1} kg^{-1}$					
0	0,5	15,7	1,2	14,3	0,3	0,6
0,5	0,9	13,9	2,5	18,0	0,4	0,8
1	0,5	15,5	3,5	22,3	0,2	0,6
2	0,8	13,9	2,4	17,1	0,4	2,2
3	0,8	23,6	1,8	12,2	0,2	2,9

Contudo, um tratamento quantitativo, ainda que conceitualmente menos preciso, pode ser usado, como por ajuste não-linear dos dados experimentais Mössbauer, obtidos nas temperatura do ambiente e de 85 K, às funções teóricas correspondentes, baseado em modelos preestabelecidos.

No presente caso, foi inicialmente escolhido um modelo com parâmetros hiperfinos atribuídos a dois sítios magneticamente ordenados (que produzem dois espectros Mössbauer aditivos de 6 linhas de ressonância, cada) para o ⁵⁷Fe, devidos (a) à maghemita e (b) à hematita, para ajuste dos espectros das frações areia, silte e argila, da amostra coletada a 0,5 m de profundidade, após concentração magnética, seguida de tratamentos com NaOH 5 mol L⁻¹ e quatro vezes consecutivas com DCB (4xDCB), e da fração argila, após tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹.

Além dos sextetos magnéticos, os espectros experimentais apresentam ainda dupletos centrais de linhas de ressonância de: (a) Fe²⁺ paramagnético de ilmenita, (b) paramagnético de Fe³⁺ na estrutura de silicatos e (c) superparamagnético de Fe³⁺ na estrutura da goethita. Da comparação do espectro Mössbauer da fração argila a 85 K com o correspondente à temperatura do ambiente, observa-se a ocorrência de bloqueio da relaxação superparamagnética da goethita, bem como o aparecimento de um campo hiperfino, B_{hf} = 47,5 tesla (Quadro 4).

Dois outros modelos de ajuste foram adotados apenas para as medidas a 85 K da fração areia, após concentração magnética e tratamento com NaOH seguidos de 4xDCB, de acordo com a profundidade. Consideraram-se como dados de entrada do algoritmo de ajuste um sexteto para a maghemita e

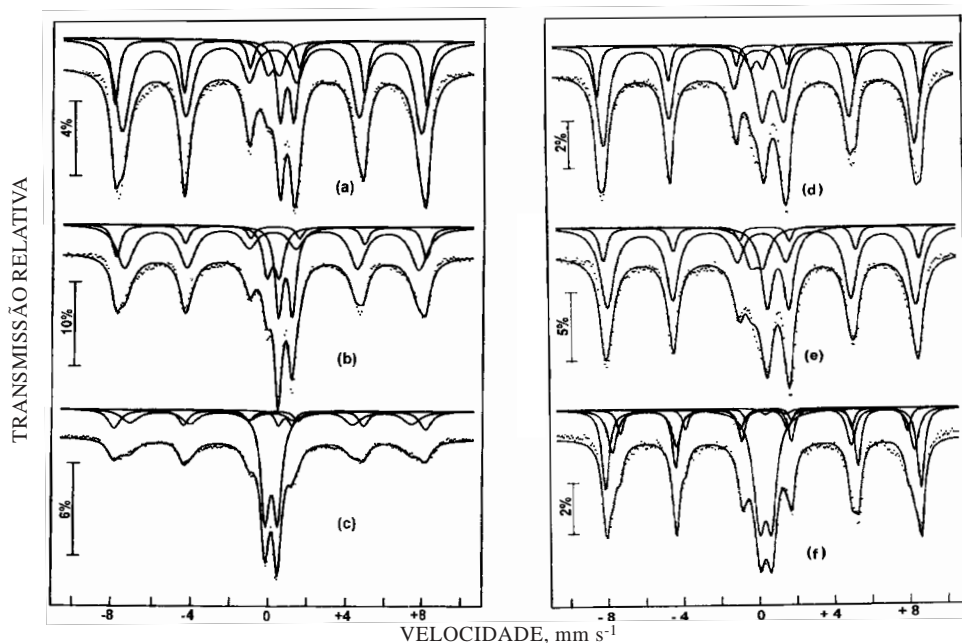


Figura 2. Espectros Mössbauer à temperatura do ambiente das frações (a) areia e (b) silte, após concentração magnética e tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹, seguidas de 4xDCB, (c) argila, após tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹ e espectros correspondentes a 85 K, das frações (d) areia e (e) silte, após concentração magnética e tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹, seguida de 4xDCB, (f) argila, após tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹.

Quadro 4. Parâmetros Mössbauer característicos obtidos das medidas a 293 K e a 85 K, relativos à amostra coletada a meio metro de profundidade das frações areia e silte, após concentração magnética seguida de tratamentos com NaOH 5 mol L⁻¹ e 4xDCB, e da fração argila, após tratamento com NaOH 5 mol L⁻¹

Atribuição	Subespectro	293 K				85 K				
		δ /mm s ⁻¹	ϵ, Δ /mm s ⁻¹	B_{hf} /tesla	AR/%	δ /mm s ⁻¹	ϵ, Δ /mm s ⁻¹	B_{hf} /tesla	AR/%	
Areia	Maghemita	sexteto	0,33	-0,02	47,9	61	0,40	-0,02	51,2	59
	Hematita	sexteto	0,35	-0,18	49,9	21	0,50	-0,18	53,1	15
	Ilmenita	duplete	1,08	0,70	-	6	1,15	1,15	-	22
	Paramagnético	duplete	0,38	0,64	-	12	0,31	0,64	-	4
Silte	Maghemita	sexteto	0,33	-0,02	47,1	52	0,41	-0,02	50,7	57
	Hematita	sexteto	0,38	-0,18	49,6	15	0,48	-0,18	51,9	12
	Ilmenita	duplete	1,03	0,70	-	20	1,27	1,15	-	21
	Paramagnético	duplete	0,38	0,62	-	13	0,20	0,64	-	10
Argila	maghemita	sexteto	0,33	-0,02	45,0	28	0,42	-0,02	50,1	22
	Hematita	sexteto	0,38	-0,18	49,0	23	0,49	-0,18	51,9	30
	Goethita	duplete	-	-	-	-	0,52	-0,26	47,5	15
	Ilmenita	duplete	1,06	0,70	-	5	1,13	1,15	-	1
	Paramagnético	duplete	0,38	0,64	-	44	0,47	0,64	-	32

δ = deslocamento isomérico relativo ao α Fe. B_{hf} = campo hiperfino; ϵ = deslocamento quadrupolar; AR = área relativa percentual; Δ = desdobramento quadrupolar.

um sexteto para hematita (Ajuste 1, Quadro 5) e dois sextetos para a maghemita e um sexteto para hematita. O ajuste 2 leva a valores razoavelmente consistentes com valores encontrados por Costa et al. (1994), que reportaram diferença $\Delta\delta_{\{B\}} - [A] = 0,12 \text{ mm s}^{-1}$ constante entre os deslocamentos

isoméricos dos sítios octaédricos ($\{B\}$) (Quadro 5) e tetraédricos ($[A]$) de alumino-maghemitas sintéticas. No presente caso, essa diferença $\Delta\delta_{\{B\}} - [A]$ variou de 0,07 a 0,09 mm s^{-1} . Se estes valores puderem ser aceitos com confiabilidade analítica, as proporções de ferro hematítico, em relação ao ferro aloçável, a

Quadro 5. Parâmetros Mössbauer a 85 K da fração areia após concentração magnética e tratamento com NaOH seguido de 4xDCB, de acordo com a profundidade (P). Ajustes considerando como dados de entrada um sexteto para a maghemita e um sexteto para hematita (Ajuste 1) e dois sextetos para a maghemita e um sexteto para hematita (Ajuste 2)

P	Ajuste 1				Ajuste 2					
	Maghemita		Hematita		Maghemita		Hematita			
m	B _{hf} /tesla	AR/%	B _{hf} /tesla	AR/%	B _{hf} [A]/tesla	B _{hf} {B}/tesla	$\Delta\delta_{[B]-[A]}$ /mm s ⁻¹	(AR _{[B]}/AR_{[A]})/%}}	B _{hf} /tesla	AR _{Hm} /%
0	50,6	55	52,4	35	50,1	52,4	0,07	0,72	52,2	28
0,5	51,2	64	53,0	13	50,0	52,6	0,09	1,39	52,1	8
1	50,5	53	52,0	39	50,1	52,4	0,09	0,67	51,8	32
2	51,0	62	52,5	22	50,0	52,4	0,08	1,13	51,9	21
3	50,7	58	52,2	34	50,2	52,3	0,07	0,78	51,9	28

B_{hf}[A] = campo hiperfino devido ao sítio tetraédrico da maghemita; B_{hf}{B} = campo hiperfino devido ao sítio octaédrico da maghemita; B_{hf}Mh = campo hiperfino da maghemita; B_{hf}Hm = campo hiperfino da hematita; $\Delta\delta_{[B]-[A]}$ = diferença entre os deslocamentos isoméricos devidos aos sítios octaédrico e tetraédrico da maghemita; AR {B}/[A] = razão de áreas espectrais relativas aos sítios octaédrico e tetraédrico da maghemita; AR_{Mh} = área espectral relativa à maghemita; AR_{Hm} = área espectral relativa à hematita.

hematita e maghemita $(Fe_{Mh}/Fe_{Hm} + Fe_{Mh}) \times 100$, nessas amostras de areia, magneticamente concentradas e quimicamente tratadas com NaOH e DCB, são (desprezando-se diferenças nos fatores *f*, da fração livre de recuo nuclear), aproximadamente: amostra de solo do topo do perfil, 31 %; amostra de solo coletada a 0,5 m, 10 %; a 1 m, 35 %; a 2 m, 25 % e a 3 m, 30 %. Ainda que estas estimativas possam ser razoáveis, a busca de resultados mais precisos deve envolver medidas Mössbauer com campo magnético intenso aplicado, que permitem inequivocamente separar as contribuições espectrais da hematita e da maghemita.

CONCLUSÕES

1. A maghemita foi o único componente magnético identificado nas frações silte e areia das amostras coletadas ao longo do perfil estudado; não foram detectados sinais espectrais Mössbauer de magnetita.

2. Os resultados de microsondagem eletrônica para uma das fases identificada como maghemita revelaram um óxido relativamente rico em alumínio, para a qual se pôde deduzir a fórmula correspondente $Fe^{3+}_{2,36(2)} Al^{3+}_{0,24(2)} Ti^{4+}_{0,06(3)} \otimes_{0,341(1)} O_4$ (\otimes = vacância catiônica).

3. Foi também identificada a ilmenita férrica, de fórmula $xFe^{2+}Ti^{4+}O_3(1-x)Fe^{3+}_2O_3$ ($x \approx 0,83$), associada à porção magnética da fração silte, que concentra a maior proporção de titânio.

AGRADECIMENTOS

Aos Drs. Geraldo M. da Costa (Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, MG) e Antonio T. Goulart (FEPAM/UEMG, MG), pelas

sugestões apresentadas; ao Dr. Genilson P. Santana (Departamento de Química, Universidade do Amazonas, AM), pelo auxílio na obtenção das medidas Mössbauer e nas análises de laboratório. De forma especial, ao Professor Milton F. de Jesus Filho (in memorian), pelo apoio acadêmico, durante a realização deste trabalho.

LITERATURA CITADA

- BIGHAM, J.M.; GOLDEN, D.C.; BOWEN, L.H.; BUOL, S.W. & WEED, S.B. Iron oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and selected chemical techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42:816-825, 1978.
- BLESA, M.A.; MARINOVICH, H.A.; BAUMGARTNER, E.C. & MAROTO, A.J.G. Mechanisms of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions. *Inorg. Chem.*, 26:3713-3717, 1986.
- COEY, J.M.D.; FABRIS, J.D. & RESENDE, M. ⁵⁷Fe mössbauer studies of Oxisols. *Hyp. Int.*, 66: 51-62, 1991.
- COEY, J.M.D.; CUGAT, O.; McCAULEY, J. & FABRIS, J.D. A portable soil magnetometer. *R. Fis. Appl. Instr.*, 7:25-30, 1992.
- COSTA, G.M.; De GRAVE, E.; BOWEN, L.H.; VANDENBERGHE, R.E. & De BAKKER, P.M.A. The center shift in Mössbauer-spectra of maghemite and aluminum maghemites. *Clays Clay Miner.*, 42:628-633, 1994.
- DORIGUETTO, A.C.; GOULART, A.T.; JESUS FILHO, M.F.; FABRIS, J.D. & SANTANA, G.P. Ilmenite of a pedosystem developing on amphibolite. *Eur. J. Soil Sci.*, 49:541-546, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, 1979.

- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Sistema Brasileiro de Classificação de Solos, Brasília, EMBRAPA Produção de Informação, Rio de Janeiro, EMBRAPA Solos, 1999. 412p.
- FABRIS, J.D.; JESUS FILHO, M.F.; COEY, J.M.D.; MUSSEL, W.N. & GOULART, A.T. Iron-rich spinels from Brazilian soils. *Hyperf. Inter.*, 110:23-32, 1997.
- FABRIS, J.D.; COEY, J.M.D. & MUSSEL, W.N. Magnetic soils from mafic lithodomains in Brazil. *Hyperf. Inter.*, 113:249-258, 1998.
- FABRIS, J.D. & COEY, J.M.D. Espectroscopia Mössbauer do ⁵⁷Fe e medidas magnéticas na análise de geomateriais. In: TÓPICOS em Ciências do Solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2002. p47-102.
- FONTES, M.P.F.; BOWEN, L.H. & WEED, S.B. Iron oxides in selected Brazilian oxisols:II. Mossbauer Studies. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55:1150-1155, 1991.
- GOULART, A.T. Propriedades estruturais e magnéticas de óxidos de ferro presentes em solos magnéticos oriundos de basalto e tufitos. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, 1994. 149p. (Tese de Doutorado)
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis: advanced course. 3.ed. Madison, 1969. 894p.
- JEFFERY, P.G. & HUTCHISON, D. Chemical methods of rock analysis. 3.ed. Oxford, Pergamon Press, 1981. 379p.
- JESUS FILHO, M.F.; FABRIS, J.D.; GOULART, A.T.; COEY, J.M.D.; FERREIRA, B.A. & PINTO, M.C.F. Ilmenite and maghemite in a tholeiitic basalt. *Clays Clay Miner.*, 43:641-642, 1995.
- KÄMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5-M-NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays Clay Miner.*, 30:401-408, 1982.
- McKEAGUE, J.A. An evaluation of 0.1 M pyrophosphate and pyrophosphate-dithionite in comparison with oxalate as extractants of the accumulation products in Podzols and some other soils: *Can. J. Soil Sci.*, 47:95-99, 1967.
- MEHRA, O.P. & JACKSON, M.C. Iron oxide removal from soil and clay by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAY MINERALS, 7, Anais. New York, 1960.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminium in soil goethites. *J. Soil Sci.*, 12:294-306, 1961.
- SCHWERTMANN, U. Die fraktionierte extraktion der freien eisenoxide in Böden, ihre mineralogischen formen und ihre entstehungsweisen: *Z. Pflanzenernähr., Düng.*, 84:194-204, 1959.
- SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisenoxide des Bodens durch extraktion mit ammoniumoxalat-Lösung: *Z. Pflanzenernähr., Düng.*, 105:194-202, 1964.
- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Can. J. Soil Sci.*, 53:244-246, 1973.
- SINGER, M.J.; BOWEN, L.H.; VEROSUB, K.L.; FINE, P. & TENPAS, J. Mössbauer spectroscopy evidence for citrate-bicarbonate-dithionite extraction of maghemite from soils. *Clays Clay Miner.*, 43:1-7, 1995.
- VETTORI, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7)