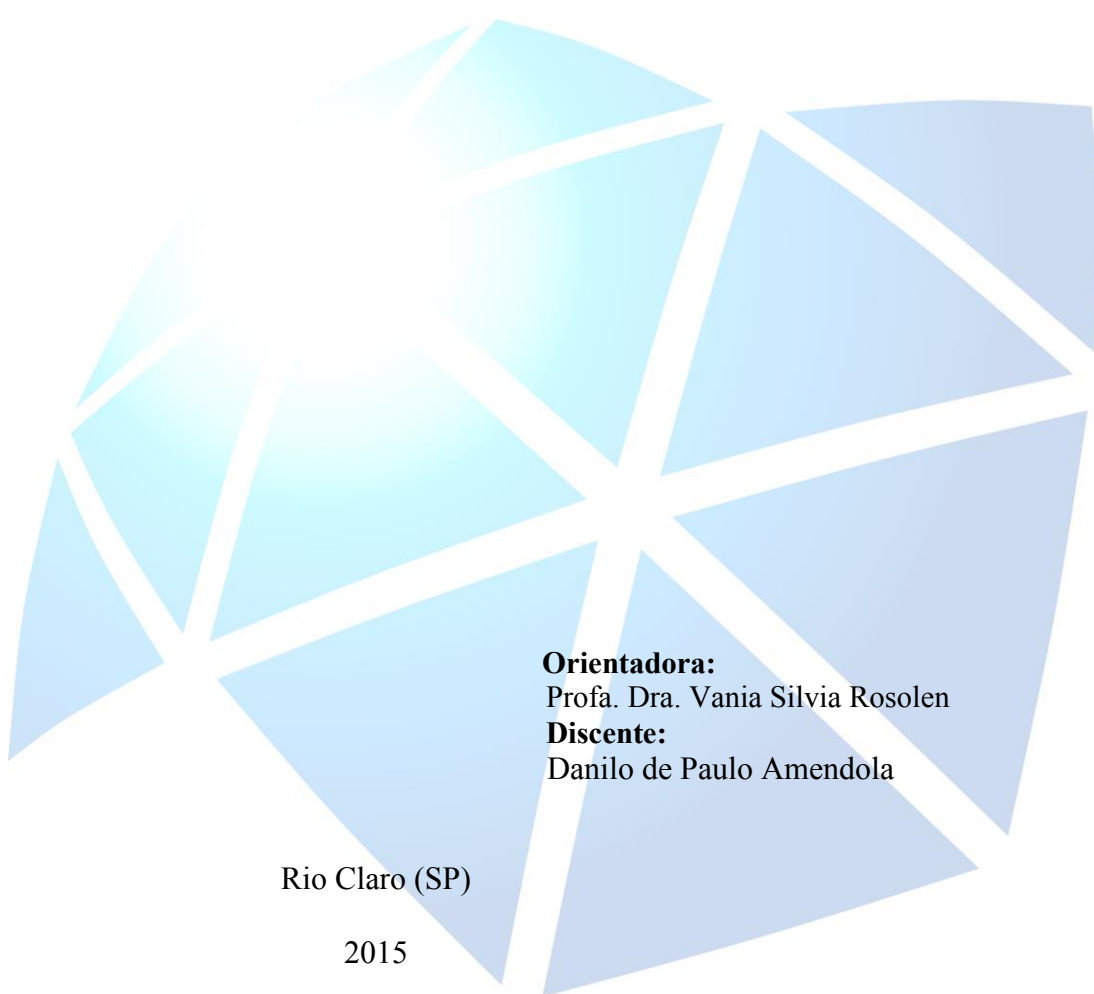


Trabalho de Formatura

"GEOQUÍMICA DE PERFIS LATERÍTICOS NA CHAPADA SEDIMENTAR DO TRIÂNGULO MINEIRO"



Orientadora:
Profa. Dra. Vania Silvia Rosolen
Discente:
Danilo de Paulo Amendola

Rio Claro (SP)

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

DANILO DE PAULO AMENDOLA

GEOQUIMICA DE PERIS LATERÍTICOS NA CHAPADA
SEDIMENTAR DO TRIÂNGULO MINEIRO.

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Campus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Geólogo.

Rio Claro - SP

2015

551.9 Amendola, Danilo de Paulo
A511g Geoquímica de perfis lateríticos na chapada sedimentar
do Triângulo Mineiro / Danilo de Paulo Amendola. - Rio
Claro, 2015
31 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots., mapas

Trabalho de conclusão de curso (Geologia) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas
Orientador: Vania Silvia Rosolen

1. Geoquímica. 2. Geologia. 3. Mineralogia. I. Título.

DANILO DE PAULO AMENDOLA

GEOQUÍMICA DE PERFIS LATERÍTICOS NA CHAPADA
SEDIMENTAR DO TRIÂNGULO MINEIRO

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de
Geólogo.

Comissão Examinadora

Vania Silvia Rosolen (orientador)

Sebastião Gomes de Carvalho

Antonio José Ranalli Nardy

Rio Claro, ____ de _____ de _____.

Assinatura do(a) aluno(a)

assinatura do(a) orientador(a)

Resumo – O arenito ferruginoso (membro Serra da Galga) da Fm. Marília presente nas chapadas sedimentares do triângulo mineiro – MG, ainda não é devidamente caracterizado, assim como a presença de uma camada rica em nódulos de Fe que também não é devidamente compreendida, assim como os produtos de alteração desse material que podem estar ligados à presença das argilas refratárias que se caracterizam pela íntima relação entre o Fe e o Al, alumínio que está amplamente presente no topo dessas chapadas. Este trabalho caracterizou a mineralogia e a distribuição dos elementos menores tanto do arenito ferruginoso quanto do solo evoluído acima deste arenito. A caracterização foi feita utilizando-se técnicas de fluorescência de raios X (FRX), desferrugenziação do material empregando o método CDB (ditionito-citrato-bicarbonato), difração de raios X (DRX) e análise dos produtos extraídos pelo método CDB por ICP-OES. Os resultados da FRX evidenciam grande variação do Al e do Si, com Fe quase sempre constante no perfil salvo na profundidade média de 110 cm, onde ele apresenta níveis de máxima concentração. Associados ao Fe aparecem o V e Ce. Os resultados do CDB mostram uma clara relação do Fe com o Al. O Al não possui nesse caso relação com Cr ou quaisquer outros elementos. A concentração de Al extraída foi sempre abaixo da concentração do Fe. Pode-se concluir que na região, a formação desse sistema Latossolos - Gleissolos está condicionada a topografia e sua influência no regime de águas do local, regime que tem influência direta na formação das acumulações supérgenas como acontece na área e resulta no acúmulo de alumínio nas argilas refratárias exploradas pela mineradora IBAR.

Palavras – Chave: Pedogênese. Perfil laterítico. Latossolo-Gleissolo. Arenito.

Abstract - The ferruginous sandstone (Serra da Galga member) from Marília formation present in sedimentary mining triangle plateaus – MG (southeast Brazil) is still not properly characterized, as well as the presence of a rich layer Fe nodules which is not properly understood, as are the alteration products of this material that may be linked to the presence of refractory clays which are characterized by intimate relationship between Fe and Al. Aluminum is widely present on top of these plateaus. This course conclusion paper characterized the mineralogy and distribution of smaller elements both rust sandstone evolved as soil above this sandstone. The characterization has been done by using X-ray fluorescence techniques (XRF), the iron was removed by using the CBD method (dithionite-citrate-bicarbonate), and X-ray diffraction (XRD) and analysis of the products extracted by the CBD method by ICP- OES were made to characterize the material. The results of the XRF show great variation of Al and Si, Fe with almost constant behavior in the average depth of 110 cm, where it has the highest concentration levels. Fe appear associated with the V and Ce. CBD results show a clear relation of Fe with Al. Al does not have in this case compared with Cr or any other item. The concentration of extracted Al was always below the concentration of Fe. In the region, the formation of this Latosols- Gleysols system is subject to topography and its influence on local water regime, a regime that has direct influence on the formation of supergene accumulations as in the area and results in aluminum accumulation in refractory clays exploited by IBAR mining.

Key - Words Pedogenesis. Lateritic profile. Latosols - Gleysols. Sandstone.

SUMÁRIO

1 - Generalidades	1
1.1 - Introdução	1
1.2 – Localização e Acesso à Área	3
1.3 – Aspectos Fisiográficos	4
1.3.1 - Relevo	4
1.3.2 - Clima e vegetação	5
1.4 – Geologia Regional	5
1.5 - Objetivo e Justificativa	8
2 - Materiais e Métodos	9
2.1 – Atividades de campo	9
2.1.1 Perfil topográfico	9
2.1.2 Coleta de amostras	10
2.2 – Atividades de laboratório	12
3 - Resultados e discussão	14
4 - Conclusão	27
5 – Referências Bibliográficas	29

1 - Generalidades

1.1 - Introdução

O estudo dos elementos traço (ET) e elementos terra raras (ETR) na pedologia, geologia, geoquímica, hidrologia entre outras áreas, fornecem informações para determinar a origem e os processos evolutivos que atuam ou atuaram nos diversos sistemas de alteração supérgena, ativos ou não (LAVEUF et al., 2009).

O processo de formação do solo pode ocorrer de diversas formas gerando diferentes atributos químicos, físicos e biológicos (LAVEUF et al., 2009). Durante a evolução dos sistemas pedogenéticos o intemperismo libera elementos químicos a partir da dissolução dos minerais primários e os elementos liberados e suas concentrações estão diretamente ligadas ao substrato rochoso e as condições bioclimáticas. As rochas sedimentares possuem sua assinatura geoquímica específica, assim como outros grupos de rocha de acordo com seu ambiente geotectônico (ANDRIOTTI et al., 2011).

Os elementos químicos liberados, suas concentrações relativas e suas permanências no solo estão condicionados aos fatores de estabilidade nas condições locais assim como ao halo de dispersão geoquímico de cada um deles.

Elementos traços podem ser definidos como metais catiônicos e oxiânions naturalmente presentes no solo em concentrações muito baixas ($<0,1\%$) (GUILHERME et al., (2005) e IUPAC (1997)). Elementos terras raras (ETR) são representados pelo grupo IIIB na tabela periódica, a série dos lantanídeos. Sua concentração em solos derivados de arenitos varia entre 174 e 219 mg.kg^{-1} (ppm). ETR são elementos litófilos, dentre esses elementos que geralmente apresentam um estado de oxidação único há duas exceções, o Eu e o Ce, que aparecem em dois estados de oxidação (LAVEUF et al., 2009), esse fato confere a esses dois elementos a capacidade de tornarem-se estáveis em seja na forma de Ce^{+3} ou Ce^{+4} ou então Eu^{+2} , Eu^{+3} , esse fato contribui para a geração de possíveis anomalias desses dois elementos em solos.

A respeito dos elementos traços é esperado que à medida que o intemperismo avance, eles sejam eliminados do sistema, carregados por lixiviação. Os elementos que permanecem geralmente continuam em concentrações muito baixas, exceto Ce (o topo dos perfis de alteração geralmente torna-se enriquecido em Ce devido a sua dualidade na condição de

oxidação (Ce^{+3} e Ce^{+4}), (LAVEUF et al., 2008), e o Zn, que é muito resistente ao intemperismo e pouco móvel.

Laveuf et al, (2008) e Sako et al, (2009) afirmam que as proporções dos elementos menores no solo estão ligadas ao comportamento do Fe e do Ti. Em solos expostos costuma-se encontrar concentrações altas de Zr e concentrações baixas de Ti em comparação com zonas mais profundas. A medida que o pH diminui devido a atividade biológica, a concentração dos ETR diminui, dessa forma é esperado que as partes mais baixas do perfil de alteração sejam mais enriquecidas nesses elementos devido ao aumento do pH (SAKO et al., 2009). Ainda segundo estes autores, elementos como Co, Cu e Ni possuem afinidade com a matéria orgânica, tendendo a se concentrar nas posições superiores do perfil de alteração. Elementos como V, Cr e Nb possuem afinidade com o Fe, apresentando comportamentos semelhantes durante a evolução do perfil (TROLARD et al., 1995; SAKO et al., 2009; ROKIN et al., 1990).

No meio tropical, o principal agente do intemperismo químico é a água da chuva. Essa água é rica em oxigênio que interage com o dióxido de carbono preso na atmosfera tornando-se ácida e, em contato com o solo, faz com que o pH dele diminua. Os constituintes mais solúveis das rochas intemperizadas são transportados pelas águas que drenam o perfil de alteração formando a fase solúvel, conseqüentemente o material que fica no perfil torna-se enriquecido nos constituintes menos solúveis. Nesse contexto encontram-se minerais primários mais resistentes e minerais secundários formados no perfil de alteração. O mineral primário mais comum é o quartzo e os minerais secundários mais comuns são os óxi-hidróxidos de Fe e Al (Teixeira et al., 2000) que, em conjunto com a caulinita, determinam a natureza químico-mineralógica fundamental dos perfis de alteração.

Os diferentes níveis ou horizontes que compõem um perfil laterítico típico que, de acordo com Tardy e Nahon (1995) podem apresentar diferentes concentrações de elementos traços, dependendo das suas formas de ligação. Espera-se que eles estejam presentes nos minerais primários residuais e portanto estáveis ao intemperismo, ligados aos argilominerais ou aos óxidos de ferro. O estudo da distribuição dos elementos traços em perfis lateríticos permite o aprofundamento do entendimento das suas dinâmicas no meio tropical úmido.

Nas regiões tropicais, como é o caso do Brasil, os solos possuem propriedades físicas, químicas e morfológicas específicas, mas seu conjunto apresenta um certo número de atributos comuns como, por exemplo, composição mineralógica simples (quartzo, caulinita, óxi-hidróxidos de Fe e Al), grandes espessuras e horizontes com cores preferencialmente amarelas ou vermelhas (Teixeira et al., 2000).

Contudo, estas coberturas são geologicamente muito velhas e podem se alterar em função de mudanças climáticas e da paisagem. O aumento de umidade no sistema, por exemplo, desestabiliza as coberturas lateríticas pré-existentes e provoca as transferências de elementos que até então estavam imobilizados no perfil. Neste sentido, os elementos traços que estavam ligados aos óxidos de ferro podem ser também mobilizados ou não, caso estejam fixados em outra fase mineral. O sistema de transformação de antigas coberturas lateríticas em desequilíbrio bioclimáticos que será estudado nesta pesquisa é a associação com as coberturas hidromórficas. Esta associação, latossolo – gleissolo, apresenta propriedades geoquímicas particulares. A hidromorfia se mostra um processo importante no desenvolvimento total dos perfis analisados, tanto no enriquecimento em Al quanto na desferrugemização dos horizontes superiores, de onde o Fe é completamente eliminado do meio ou então pode estar concentrado na forma de nódulos em horizontes específicos dos perfis. O resultado seria a mobilidade ou não dos elementos traços liberados pela rocha e oxidados no meio laterítico.

1.2 – Localização e Acesso à Área

A área de estudos (Figura 1) está situada na chapada sedimentar do Triângulo Mineiro, entre os municípios de Uberaba e Uberlândia, está inserida no contexto geológico da Bacia Bauru, uma bacia de caráter intracratônico que abrange o centro-oeste de São Paulo, nordeste do Mato Grosso do Sul, sudeste do Mato Grosso, sul de Goiás e oeste de Minas Gerais (BATEZELLI, 2003). O Acesso à área é feito partindo-se de Uberaba em direção a Uberlândia pela Rodovia BR 050. Após trecho de 50 Km pela rodovia o acesso à área passa a ser feito por estrada de terra. Essa estrada tem início no posto de gasolina chamado Calcário localizado no Km 124 da BR 050. Nessa estrada de terra deve-se seguir até próximo da área de exploração da mineradora IBAR.

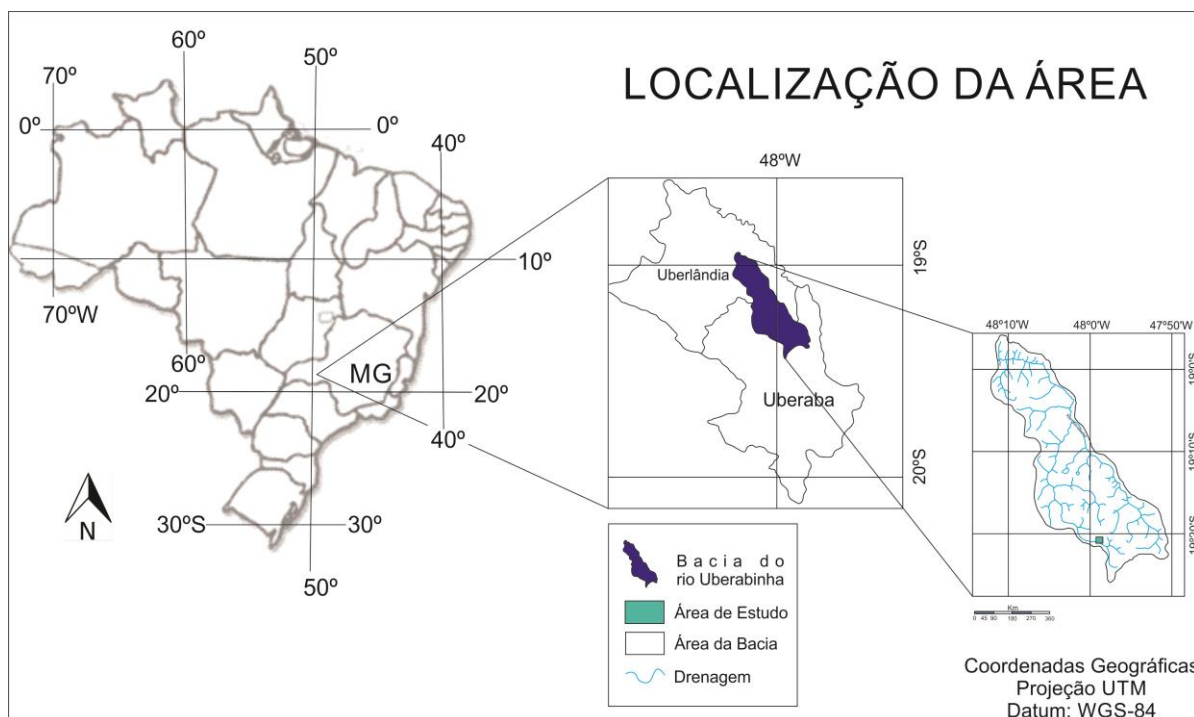


Figura 1: Mapa de Localização da área de estudo

1.3 – Aspectos Fisiográficos

1.3.1 - Relevo: as superfícies aplainadas residuais

Segundo Peulvast e Sales (2002), as superfícies de aplainamento são testemunhos da intensa contribuição da erosão à esculturação das terras emersas, consideradas como a última etapa da evolução dos relevos criados pelas dinâmicas internas (tectonismo e vulcanismo). Superfícies de aplainamento compõem vastas superfícies continentais interiores bastante representativas de certos domínios tropicais (depressão de Kalahari, na África; interior da Austrália, Planalto Central brasileiro) (PEULVAST E SALES, 2002). Nas regiões tropicais, esses sistemas são parcialmente revestidos de solos concrecionário, considerados como testemunho de ciclos de erosão sucessivos (África, Brasil, Guianas: King, 1957, 1962; Michel, 1978; McConnell, 1968; Tardy & Roquin, 1998), Peulvast e Sales (2002)

Bigarella et al. (1965) afirmam que durante o processo de desnudação da paisagem e formação das paleosuperfícies, o comportamento do clima global era cíclico e devido a alternância de períodos úmidos regionais, desenvolveram-se mantos de alteração geoquímica, aprofundamento dos regolitos e formação superficial de solos lixiviados e com grande concentração de elementos químicos residuais.

1.3.2 - Clima e vegetação

O clima na região da área de estudo apresenta segundo Oliveira *et al* (2012) alternância sazonal de duas estações bem definidas, sendo uma de estiagem durante os meses de abril a outubro e outra chuvosa durante os meses de novembro a março. Os meses mais secos são julho e agosto, os volumes precipitados são de 6,21mm e 13,84mm respectivamente. Janeiro é o mês mais chuvoso, com volume de precipitação de 285,20 mm. Com relação à temperatura, o período mais frio corresponde aos meses de junho (20,86 ° C) e julho (21,07 ° C) e o mês de outubro é o mais quente do ano com temperatura média de 25,57 ° C. De acordo com a caracterização climática da Mesorregião do Triângulo Mineiro, ela se enquadra na classificação Clima tropical de savana.

O domínio morfoclimático do cerrado/savana é caracterizado por chapadões cobertos por vegetação de cerrado e penetrado por floresta-galeria ao longo dos cursos d'água (AB'SÁBER, 1971), ele é o segundo bioma brasileiro em extensão geográfica abrangendo mais de 200 milhões de hectares e ocupando cerca de 25% do território brasileiro. O cerrado abriga um terço da biodiversidade brasileira e representa 5% da flora e fauna mundiais. Em Minas Gerais o cerrado possui uma extensão aproximada de 335.378,7 km² correspondendo a 57% da cobertura vegetal do Estado. (MACHADO et al., 2004). Reatto et al., (2008) destaca as fortes correlações entre solo e vegetação e afirmam que a compreensão das correlações existentes entre o solo e a vegetação é fundamental para o estudo do comportamento de ambos no ambiente.

1.4 – Geologia Regional

A área estudada insere-se na Bacia Sedimentar do Paraná, com solos evoluídos da alteração de sedimentos da Formação Marília (Grupo Bauru). Segundo Fernandes (1992) o Grupo Bauru, formado durante o período Neocretáceo da Bacia do Paraná (RIBEIRO, 2001), encontra-se sotoposto aos basaltos que compõem o Grupo São Bento, sendo esses grupos separados por contatos de natureza discordante. O Grupo Bauru possui uma ampla distribuição, ocorrendo nos estados de São Paulo, extremo oeste de Minas Gerais, sul de Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e nordeste do Paraná.

De acordo com Barcellos (1984) o Grupo Bauru pode ser representado pelas Formações Adamantina, Uberaba e Marília, sendo a Fm. Marília subdividida em dois membros, o Ponte Alta e o Serra da Galga. Fernandes (2004) complementa o Grupo Bauru com as Formações Vale do Rio do Peixe, São José do Rio Preto e Presidente Prudente. A

litoestratigrafia da Bacia Bauru segundo Batezelli (2003) é composta por rochas das Formações Marília (membros Echaporã, Serra da Galga e Ponte Alta), Uberaba, Adamantina e Araçatuba.

A Formação Marília (Figura 1.1), que não ocorre no oeste paulista, distribui-se em áreas descontínuas nos estados de São Paulo, Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Goiás, sendo uma unidade distinta do conjunto subjacente (DIMAS-BRITO et al., 2001).

Formação Marília

Dias-Brito *et al* (2001), de acordo com o conteúdo fossilífero da Fm. atribuíram à idade da Formação Marília como sendo Neomaastrichtiana, sendo a presença de ostracodes determinante para a localização da formação nesse período. Barcelos (1984) subdividiu a formação em três membros: Ponte Alta, Serra da Galga e Echaporã, sendo os dois primeiros aflorantes na parte leste do Triângulo Mineiro, e o Membro Echaporã aflorante na parte oeste.

Segundo Fernandes (2004) a Fm. Marília é representada no estado de São Paulo apenas pelo membro Echaporã.

Membro Ponte Alta

Esse membro é segundo (FERNANDES & COIMBRA, 2000) composto por calcários impuros e aflora somente no Triângulo Mineiro. O Membro Ponte Alta é a porção basal da Formação Marília assentando-se de forma gradacional sobre a Formação Uberaba. (FERNANDES & COIMBRA, 2000). Segundo Dimas-Brito et al (2001) lagoas efêmeras, pequenas, com instabilidade hidroquímica e com fundos cobertos por prados de carófitos multi-específicos, foram palco da deposição de margas e lamitos do Membro Ponte Alta (Maastrichtiano, Neomaastrichtiano?).

Os calcários impuros podem ser agrupando três litotipos básicos, dos quais predominam os calcários arenosos: (FERNANDES & COIMBRA, 2000)

- 1) Calcário arenoso - de aspecto maciço.
- 2) Calcário conglomerático - de matriz arenosa.
- 3) Calcário fino fragmentado.

Ainda segundo Fernandes & Coimbra (2000), supõe-se que a cimentação carbonática seja posterior e a associação de litofácies que compõe o Membro Ponte Alta que sugere deposição em sistema fluvial entrelaçado, com fluxos de alta energia e curta duração, de partes medianas a distais de leques aluviais marginais.

Membro Serra da Galga

O Membro Serra da Galga é composto pelo material litológico que devido aos processos intempéricos possivelmente podem ter originado a formação e acumulação de caulinita e gibbsita que caracterizam as argilas refratárias. Fernandes (2004) caracteriza esse membro como arenitos imaturos, grossos a finos e frequentemente conglomeráticos. Sua coloração varia de amarelo avermelhada até marrom. Os arenitos apresentam estratificação cruzada e acanalada.

Os clastos das litofácies conglomeráticas são mal selecionados, de dimensões e grau de arredondamento variados. São constituídos de quartzo, quartzito, calcedônia, nódulos carbonáticos remobilizados, arenitos, pelitos, fragmentos de basalto e outras possíveis rochas ígneas alteradas, além de fragmentos de ossos. São sustentados por matriz arenosa, em geral com pouca lama (FERNANDES & COIMBRA, 2000).

O contexto deposicional do Membro Serra da Galga são leques aluviais medianos a distais com sistemas fluviais entrelaçados associados, e eventualmente alternância de depósitos de pequenas dunas eólicas, Fernandes & Coimbra (2000).

Membro Echaporã

Segundo Tavares (2012) o Membro Echaporã ocorre na região oeste do Triângulo Mineiro, é composto por arenitos finos a grossos com intercalações conglomeráticas na forma de ciclos granodecrescentes cimentados por carbonato de cálcio. No estado de São Paulo a Fm. Marília é representada por esse membro, sendo os outros dois não aflorantes no estado, (FERNANDES, 2004).

As intercalações de lamitos e arenitos lamíticos, de coloração marrom, são mais frequentes nas partes interiores da bacia. Os argilominerais mais comuns na unidade são illita e esmectita e a cimentação carbonática posterior chega a romper clastos, por crescimento expansivo (Fernandes & Coimbra, 2000). Ainda de acordo com Fernandes & Coimbra (2000) o contexto deposicional do Membro Echaporã corresponde a partes distais de leques aluviais, acumuladas por fluxos em lençol. Contém intercalações de depósitos de pavimentos detríticos de deflação e calcretes pedogenéticos, formados em intervalos de exposição.

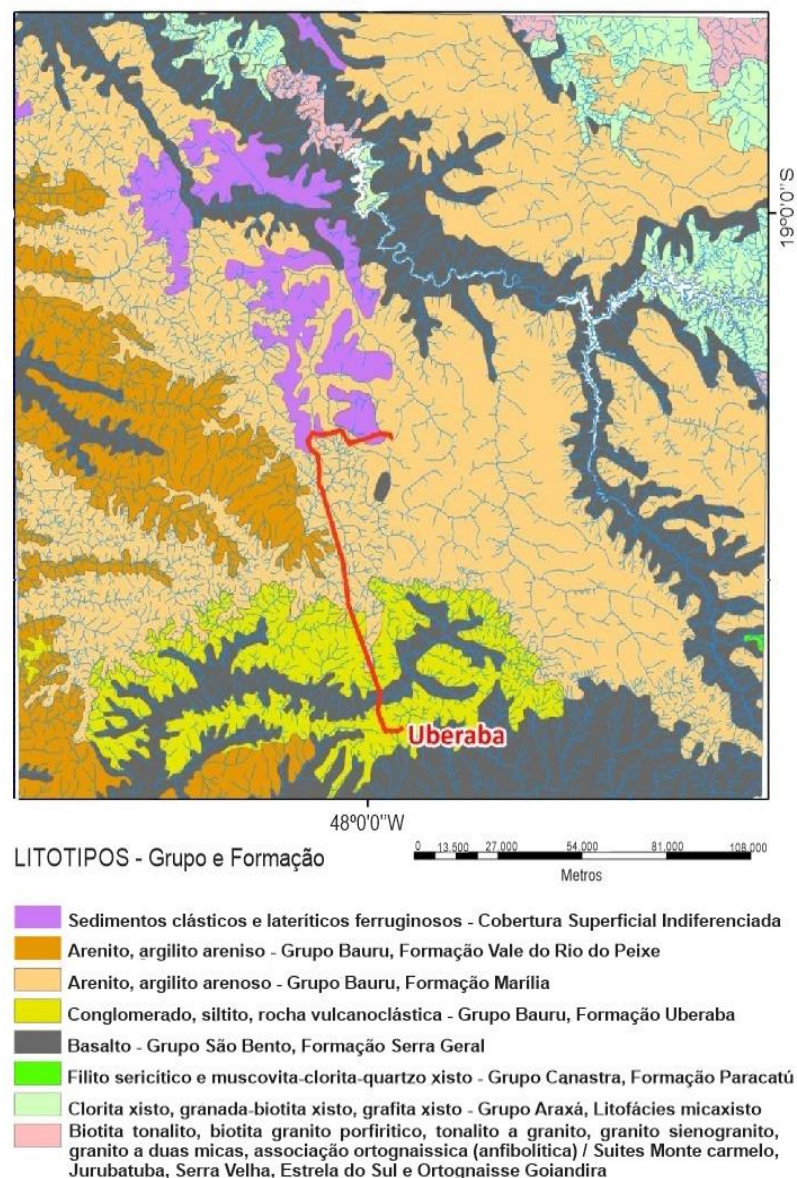


Figura 1.1 - Mapa Geológico extraído de Rosolen et al., (2015) (Projeto FAPESP nº 2014/01131-4).

1.5 - Objetivo e Justificativa

O objetivo deste trabalho é caracterizar a distribuição dos elementos traços em um perfil de alteração laterítica enriquecido com caulinita, ferro e gibbsita que torna-se desferruginizado à medida que o nível do lençol freático torna-se mais elevado no planalto. Este trabalho se justifica pela importância econômica atribuída às argilas aluminosas exploradas pelas indústrias de materiais refratários, e também porque estas coberturas pedológicas contêm informações petrográficas, mineralógicas e geoquímicas que merecem ser estudadas por contribuírem com o conhecimento sobre a história geológica das paisagens tropicais. Desta forma, são materiais de importância metalogenética, por formarem depósitos minerais de Al, Fe, Au, Mn, Ni, Ti entre outros (CPRM, 2007) e que devido à ampla extensão espacial, por serem intensivamente explorados para a mineração e agricultura, que pela sua

complexidade e relevância, por vezes difíceis de serem estudados devido à sua grande profundidade (chegando a apresentar perfis de 100 metros ou mais) torna o estudo das lateritas complexo e importante para todo o mundo (BRIMHALL et al., 1991).

Para este trabalho foram caracterizados os elementos traços presentes em perfis lateríticos e quais são as suas relações com o mineral primário, argilas neoformadas e/ou óxidos de ferro. Para atender a este objetivo geral, foram usadas técnicas analíticas que permitiram a determinação da concentração total e as possíveis fases de ligação que permitem avaliar, ainda que de forma não conclusiva, o comportamento dos elementos traços no perfil de alteração laterítica evoluído na chapada sedimentar do oeste de Minas Gerais. As amostras de rocha e solo foram analisadas por fluorescência de raios X para determinação dos óxidos totais acompanhado pela extração sequencial utilizando o método ditionito-citrato-bicarbonato (CDB). A solução foi analisada por ICP e o resíduo por difratometria de raios X.

2 - Materiais e Métodos

2.1 – Atividades de campo

2.1.1 Perfil topográfico

Foi feito um perfil topográfico (Figura 2) em uma topossequência envolvendo o segmento bem drenado do platô e a depressão topográfica hidromórfica na qual foram escolhidos os pontos das tradagens e trincheiras para descrição e coleta de amostras de solo.

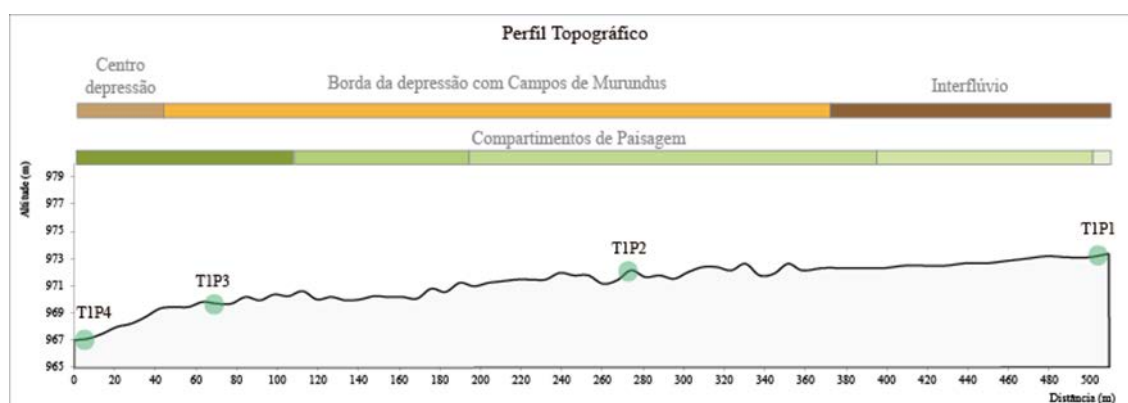


Figura 2 – Perfil topográfico da área de estudo. Extraído de Rosolen, et al. (2015) (Projeto FAPESP nº 2014/01131-4)

2.1.2 Coleta de amostras

Dois afloramentos do arenito da Formação Marília (membro Serra da Galga) foram descritos e amostrados em cortes da estrada nos km 128 e 127 da Rodovia BR-150. As outras coletas de amostras foram feitas em três trincheiras de aproximadamente 250 cm de profundidade e com tradagens complementares a até aproximadamente 500 cm de profundidade. A área selecionada para a abertura das trincheiras localiza-se na microbacia do Caroço, onde também está situada a área de extração de argila refratária da mineradora IBAR. Na Figura 2.2, em A, aparece um afloramento em barranco com três colorações bastante distintas, sendo mais escuro na parte superior devido à presença de matéria orgânica. A coloração acinzentada logo abaixo está relacionada a desferrugenziação do horizonte e acúmulo de Al, e a parte inferior avermelhada é o horizonte ferruginoso. Em B observa-se a cava a céu aberto da mineradora IBAR, de onde é extraída a argila refratária.



Figura 2.1 – (A) afloramento em barranco mostrando o perfil do solo da região, onde encontra-se presente um solo avermelhado logo acima da rocha, rico em Fe, seguido por um horizonte cinza, rico em Gibbsita e em (B) vista panorâmica da cava a céu aberto da mineradora IBAR, no local ocorre extração argila refratária.

A primeira trincheira (T1P1) (figura 2.3) está localizada na montante da vertente. No centro da depressão (figura 2.4), devido ao solo hidromórfico, as amostras foram descritas e coletadas por tradagem (T1P4) e correspondem a argila refratária. As amostras do arenito ferruginoso foram coletadas em um afloramento na BR050.



Figura 2.2 – Seqüência heterogênea composta por uma camada arenítica argilosa na base sobreposta por uma camada ferruginosa concrecionária.



Figura 2.3 – Trincheira T1P1 com aproximadamente 1 metro de profundidade.

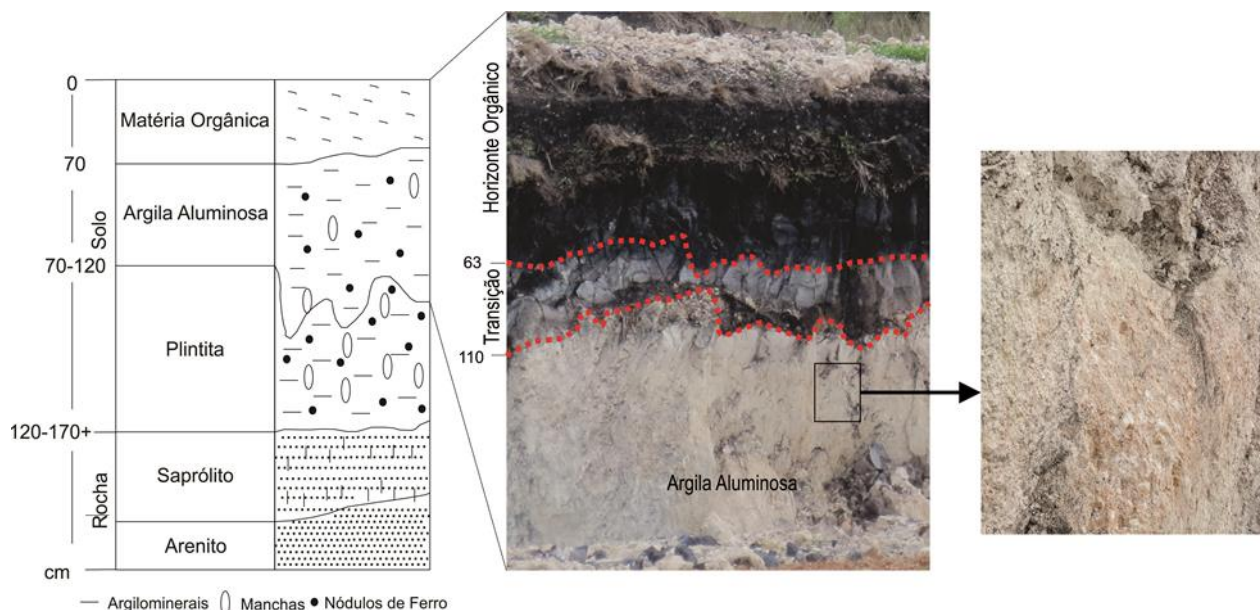


Figura 2.4 – Centro da depressão (T1P4), predomínio dos solos hidromórficos.

Foram coletadas amostras para análises químicas dos horizontes das trincheiras e das tradagens. Na T1P1 (perfil do Latossolo) foram coletadas 15 amostras. No T1P4 (centro da depressão, argila refratária), foram coletadas, com trado, 5 amostras. As 6 amostras do arenito ferruginoso correspondem ao ponto P4, sendo as amostras da profundidade de 1200 cm correspondentes ao horizonte com crostas ferruginosas. As profundidades e localização das amostras nas trincheiras estão em Resultados e Discussões.

2.2 – Atividades de laboratório

Os trabalhos de laboratório envolveram a preparação e homogeneização (destorroamento, peneiramento e pulverização) das amostras para as análises químicas utilizando Fluorescência de Raios X, desferrugenziação pelo método CDB (dithionito-citrato-bicarbonato), ICP-OES e por Difratometria de raios X.

Inicialmente, as amostras foram peneiradas em malha de 2 milímetros para obter a fração terra fina, posteriormente foram moídas em almofariz de porcelana e a pulverização em moinho com almofariz de ágata.

Foram quantificados os óxidos totais de silício (SiO_2), titânio (TiO_2), alumínio (Al_2O_3), ferro (Fe_2O_3), manganês (MnO), magnésio (MgO), cálcio (CaO), sódio (Na_2O), potássio (K_2O) e fosfato (P_2O_5) assim como o teor (ppm) de Cr, Ni, Ba, Rb, Sr, La, Ce, Zr, Y, Nb, Cu, Zn, Co, V e Ga em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios X do Laboratório de Geoquímica do DPM. Os elementos Ba, Rb, Sr, La, Zn e Ga não foram apresentados nos gráficos por estarem abaixo do limite de detecção ou de quantificação instrumental.

Para os elementos maiores foram utilizadas pastilhas fundidas com tetraborato de lítio, na proporção de 1:9 e, para os traços, pastilhas de pó misturado a 25% de cera micro pulverizada e prensadas a 30 t.cm². Os limites de detecção estão na ordem de aproximadamente 0,1 g.kg⁻¹ para SiO₂, Al₂O₃, e Fe₂O₃, e de 0,01 g.kg⁻¹ para MgO, CaO, P₂O₅, Na₂O, K₂O e TiO. Os limites de detecção (LLD) e de determinação (LD) dos elementos traços estão na tabela 1 (LD = LLD x 5).

Tabela 2 – Limites de detecção (LLD) e determinação (LD) em ppm

Elemento	LLD	LD
Cr	3	15
Ni	3	15
Nb	1,3	6,5
Rb	0,7	3,5
Sr	3,3	16,5
La	10,7	52,5
Ce	11	5,5
Zr	0,3	1,5
Y	0,4	2

O protocolo CDB (MEHRA & JACKSON, 1960; TROLARD *et al.*, 1993) é utilizado para extrair as formas de ferro cristalino presentes na matriz mineral, através da redução do Fe(III) em Fe(II), que passa para a solução.

O protocolo CDB segue as seguintes etapas:

- 1 grama de solo foi peneirada em peneira de malha de 2 milímetros e bem homogeneizada. Essa alíquota foi colocada em tubo de centrífuga de 50 ml.
- Adiciona-se 50 ml de CB e agita por 1 minuto constantemente
- Coloca-se essa solução em banho maria a uma temperatura entre 75 e 80 ° C por 5 minutos, é importante que a temperatura do banho maria não ultrapasse os 80 ° C para que o citrato não seja destruído.
- Após esta etapa adiciona-se 1 grama de ditionito e agita-se por 1 minuto constantemente.
- A amostra volta então ao banho maria onde permanece por 20 minutos, sendo necessário agitar ou mexer com bastão de vidro a amostra algumas vezes nesse período.

- Passados os 20 minutos adiciona-se mais 1 grama de ditionito e agita como na primeira vez
- A amostra retorna ao banho maria onde permanece mais 10 minutos;
- Após o banho maria a amostra é centrifugada a 3000 rotações durante 5 minutos,
- Após a centrifugação o sobrenadante é separado do sólido. O líquido deve ser preservado em geladeira até ser encaminhado para futuras análises.

O material sobrenadante obtido após o ataque CDB foi analisado por ICP-OES (Método SW846 - EPA 6010) no laboratório CEIMIC Análises Ambientais Ltda. Foram quantificados os teores em ($\mu\text{g/L}$) do Al, Fe, Cr, Mn, Ni, La, Nb, Zr, Ce sendo o limite de detecção 1000, 100, 3000, 100, 100, 250, 250, 250 e 250 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. O objetivo destes procedimentos foi avaliar o grau de ligação dos elementos traços com os óxidos de ferro.

A análise da composição mineralógica do material após a desferrugenziação foi feita por difratometria de raios X utilizando a amostra total (ou amostra bruta). Foi usado um difratômetro PANalytical com sistema EMPYREAN e operado com potencial de 40 kV, com fonte de Cu (radiação $K\alpha$, $\lambda=1,54060 \text{ \AA}$). A varredura foi realizada com passo de $0,0170^\circ (2\theta)$ e tempo de acumulação de 15,24 segundos por passo.

A difratometria de raios X corresponde a uma das principais técnicas de caracterização micro estrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicações em diversos campos do conhecimento. Destaca-se a sua utilização na determinação de estruturas cristalinas, identificação de fase, análise quantitativa de fases, determinação de tamanho de cristalitos e avaliação de cristalinidade em materiais semicristalinos.

3 - Resultados e discussão

Os resultados obtidos através da FRX foram apresentados em gráficos de profundidade (cm) por teor (ppm). Nos gráficos dos elementos menores a abcissa X, que representa os teores, aparece em escala logarítmica em razão da grande diferença obtida entre os valores mínimos e máximos dos elementos analisados.

Uma análise geral da tabela 3 (trincheira T1P1, argila refratária e arenito ferruginoso) sugere perfis de alteração e intemperismo intenso devido às elevadas concentrações de óxidos de Fe e Al associados com teores extremamente baixos de cátions alcalinos e alcalinos terrosos que foram quase que completamente lixiviados.

Tabela 3 – Concentração média dos óxidos de Si, Al, Fe, Ti e a soma bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) no arenito ferruginoso. Fonte: Rosolen et al., 2015. (Projeto Fapesp n. 2014/01131-4)

Trincheira Prof. (cm)	Horizonte	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	MgO+CaO+Na ₂ O+K ₂ O	LOI
%								
TIP1								
0-30	BA ₀	27,4	39,1	8,5	2,8	0,1	0,15	22,0
30-83	BA	23,6	43,3	8,5	3,1	0,1	0,09	21,3
83-125	BA ₁	23,7	44,6	8,1	3,2	0,1	0,10	20,2
150-170	ALT	24,1	43,9	8,1	3,3	0,1	0,24	20,4
200-220	ALT	20,4	39,2	8,0	2,9	0,0	0,10	29,3
250-260	ALT	23,9	45,1	8,1	3,3	0,1	0,09	19,5
260-280	ALT	24,2	45,5	8,8	3,3	0,1	0,10	18,0
290-310	ALT	23,0	44,8	9,1	3,2	0,1	0,09	19,8
330-360	ALT	24,9	44,8	8,5	3,1	0,1	0,13	18,4
360-390	ALT	26,2	45,5	8,4	3,0	0,1	0,34	16,4
390-430	ALT	29,2	42,5	7,8	2,7	0,1	0,11	17,6
430-450	ALT	32,7	41,7	7,2	2,5	0,1	0,13	15,7
450-480	ALT	34,3	40,5	6,7	2,4	0,1	0,10	15,9
480-530	ALT	36,8	40,6	6,7	2,4	0,1	0,10	13,3
540-560	ALT	39,1	39,0	5,2	2,3	0,1	0,10	14,3
Média		27,6	42,7	7,8	2,9	0,1	0,13	18,8
TIP4								
10	P	18,5	45,7	5,2	3,0	0,00	0,05	27,39
30	P	16,6	48,9	4,0	3,2	0,20	0,06	26,85
50	P	25,8	41,5	4,1	3,0	0,19	0,08	25,17
80	BV	24,7	42,3	6,2	3,1	0,16	0,11	23,24
100	BV	32,4	43,8	1,9	3,5	0,11	0,09	18,01
110	BV	37,3	41,0	1,4	3,4	0,08	0,13	16,52
140	BV	37,7	41,2	1,5	3,3	0,03	0,09	15,96
200	BV	42,6	38,6	1,8	2,9	0,03	0,10	13,69
280	BV	46,6	37,2	1,0	2,5	0,04	0,15	12,32
Média		31,4	42,2	3,0	3,1	0,09	0,10	19,90
Arenito Ferruginoso (P4)								
	3	51,8	24,8	11,7	1,3	0,12	0,2	10,0
	20	70,4	17,6	4,3	0,8	0,05	0,3	6,5
	600	32,8	22,3	32,6	1,2	0,11	0,3	10,7
	900	41,5	23,6	22,4	1,3	0,07	0,1	10,9
	1200	55,7	22,4	11,0	1,4	0,05	0,1	9,3
	1200	31,2	18,3	38,5	0,9	0,12	0,1	10,8
Média		47,2	21,5	20,1	1,1	0,08	0,2	9,7

A maior concentração do Al em relação ao Si aparente no arenito ferruginoso e representada pelo gráfico 3.4, deve-se à presença da gibbsita, mineral formado em condições supérgenas bastante estável que concentra o Al nos níveis onde ele se forma. A presença de hidróxidos de Al no solo é basicamente condicionada pelo conteúdo de sílica (CAMPOS et al 2008). A variação de pH é muito importante, devido aos seus efeitos sobre a solubilidade relativa do SiO₂ e Al₂O₃, os quais são também produtos de reação de hidrólise. O efeito do pH sobre a solubilidade do Al₂O₃, SiO₂ e Fe₂O₃ é apresentado na Figura 3.

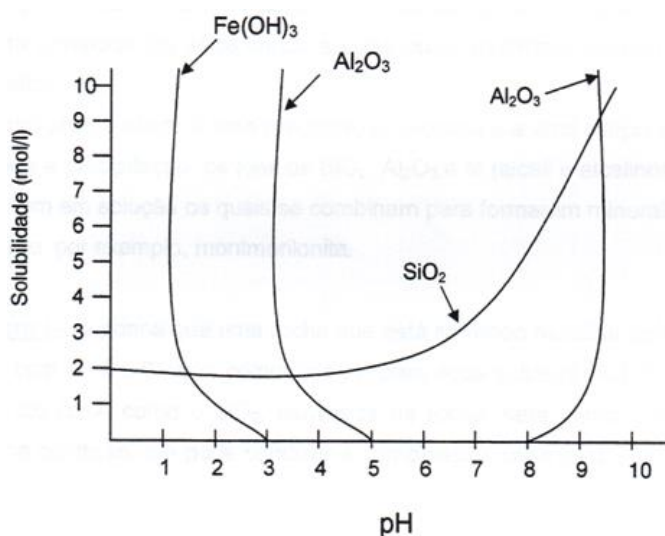


Figura 3 – Gráfico da solubilidade da Al_2O_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ e da SiO_2 pelo pH

Os horizontes manchados, seguindo a composição de perfil laterítico proposto por Tardy (1993), correspondem à camada que geneticamente está localizada sobre o saprólito fino. É um horizonte formado por caulinita, hematita, goethita e quartzo, onde há enriquecimento absoluto em Fe. Nos perfis estudados, estes são os níveis que concentram ferro. O Si e o Al são os elementos mais abundantes no perfil de alteração e nos perfis estudados eles apresentam dinâmicas inversas. Nos perfis de alteração eles estão incorporados principalmente compondo quartzo, caulinita e hidróxidos de Al, e as variações verticais dos seus teores são reflexo das variações, principalmente, desses dois minerais (Fritsch et al 2005).

O alumínio é um dos mais abundantes elementos da litosfera (8,1%) e dos solos (média de 7%). O aumento relativo do alumínio em relação ao silício pode indicar dessilicificação do perfil e o enriquecimento em Al pela formação de gibbsita, uma vez que este enriquecimento é mais acentuado nas posições de topo dos perfis. Os níveis de maior porcentagem evidenciam as posições nos perfis T1P1 e T1P4 (argila refratária) nos quais o Al apresenta maior estabilidade. No meio tropical, a gibbsita pode se formar diretamente pelo intemperismo químico de minerais primários de rocha ou então da desestabilização da caulinita, neste caso caracterizada como gibbsita secundária.

No arenito ferruginoso possivelmente o material de origem dos solos estudados, não se observa um enriquecimento conjunto do ferro e do alumínio. A dinâmica do ferro é mais constante no perfil (varia entre 18 e 25%) enquanto que o alumínio varia entre 4 e 33%. O ponto que indica o teor mais alto de Fe (33%) é correspondente ao nível de couraças de Fe

presentes no arenito ferruginoso, podendo ter sido acumulado durante a litificação desses sedimentos concomitantemente a um processo de laterização.

A evolução dos solos a partir de uma rocha matriz parte do princípio de que o intemperismo age química e fisicamente na desagregação (desde escalas de ordem química até níveis métricos) nessa rocha. Com a evolução do intemperismo químico ocorrem modificações na composição química de todo o perfil do regolito e também, mais especificamente, dos horizontes do solo uma vez que cada um está sob a influência de condições específicas de pH, hidromofia e presença/ação de matéria orgânica/organismos vivos.

Observando-se o comportamento do silício, fica claro que a dessilicificação ocorre num estágio onde já ocorreu lixiviação das bases (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) e quanto mais intensa essa remoção de bases, maior será a perda de sílica. A dessilicificação é também resultado da decomposição dos silicatos de Al presentes no solo. Nesse processo a sílica (mais móvel que o Al) migra para fora do sistema, enquanto o Al torna-se localmente enriquecido.

O ferro mantém-se pouco variável durante a evolução do perfil, sua curva de dispersão sugere que a medida que o intemperismo age sobre a rocha o Fe presente nos minerais primários é liberado e forma óxidos. Numa primeira fase intempérica o Fe precipita na forma de Fe_2O_3 (hematita). Posteriormente, a entrada de mais água no sistema favorece a perda do equilíbrio da hematita, que incorpora uma hidroxila e origina a goethita. A baixa variação entre os teores inicial (mais profundo) e final (topo) do Fe indica que pode ter havido uma conversão de hematita para goethita sem que tenha sido incorporado Fe de fontes externas. O ferro permanece muito menos móvel do que o alumínio e silício no solo, embora frações de Fe estão envolvidas na dissolução e recristalização (FRITSCH et al 2005).

O Fe e o Al também apresentam comportamento similar ao formar minerais secundários como hematita, goethita e gibbsita.

O titânio possui baixa variação ao longo do perfil. Sua mobilidade é baixa nos perfis lateríticos por estar incorporado nos minerais secundários estáveis ou em pequenas partículas de minerais primários, principalmente no anatásio (FRITSCH et al., 2005). Em um perfil laterítico típico, existe uma correlação positiva no comportamento geoquímico do Al, Fe e Ti, sendo considerados residuais e imóveis (BURAK et al., 2011).

Na análise geral dos gráficos dos elementos menores observou-se que há um padrão do comportamento quanto a distribuição dos teores (ppm) com relação a profundidade (cm), sendo possível fazer diversas correlações entre estes e os elementos maiores.

No perfil T1P1 (Gráfico 3.1) observa-se uma tendência geral que é representada pela elevada concentração de zircônio no perfil de alteração em relação aos outros elementos analisados. Esse teor mais alto de zircônio pode ser explicado pela expressiva estabilidade do Zircão (ZrSiO_4), considerado como um mineral acessório das rochas sedimentares. Quando não relacionada a presença do Zircão na rocha ou no solo, a alta concentração do Zircônio pode estar relacionada a impregnação da massa mineral do Zircão ter sido encapada por uma película argilo-ferruginosa que modifica as características de permanência do Zr no local.

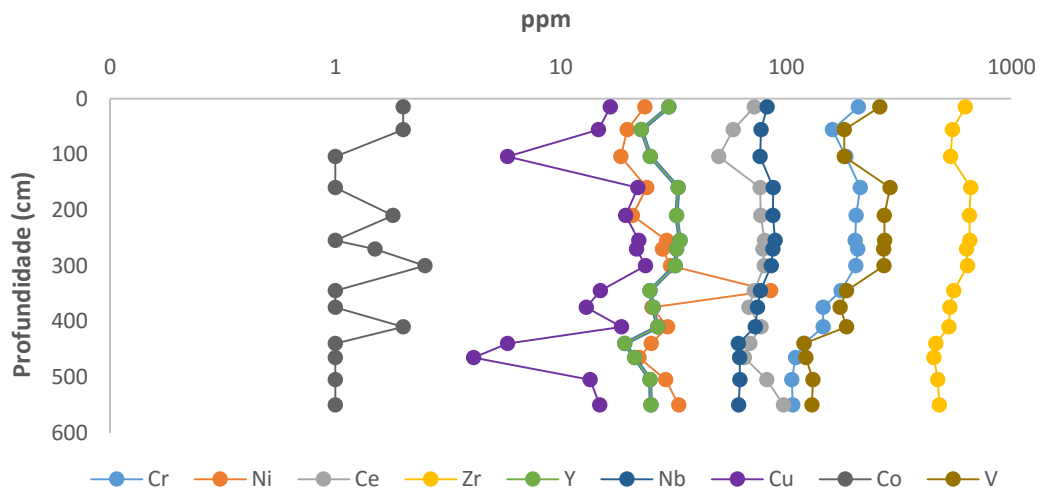


Gráfico 3.1 – Concentração média dos elementos traço e do Ce (ETR) na trincheira T1P1

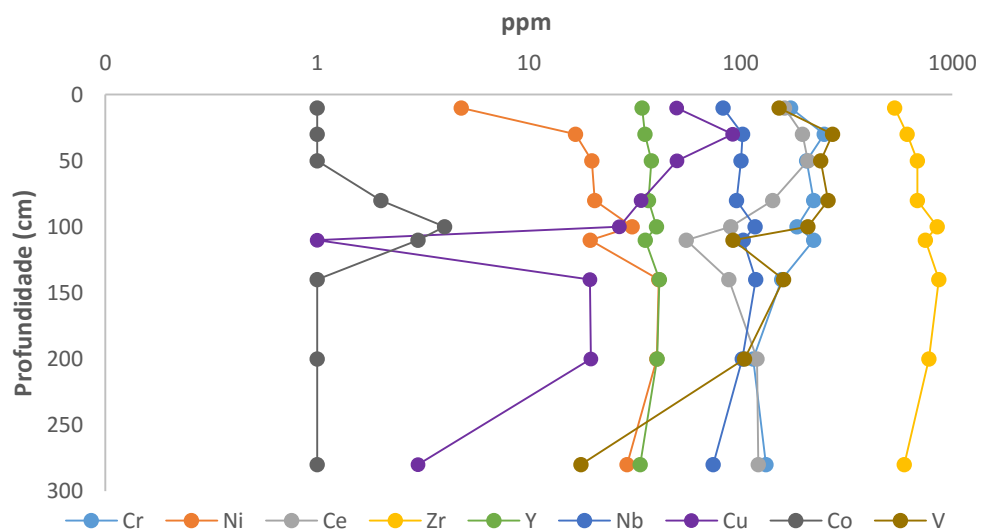


Gráfico 3.2 – Concentração média dos elementos traço e do Ce (ETR) para a argila refratária

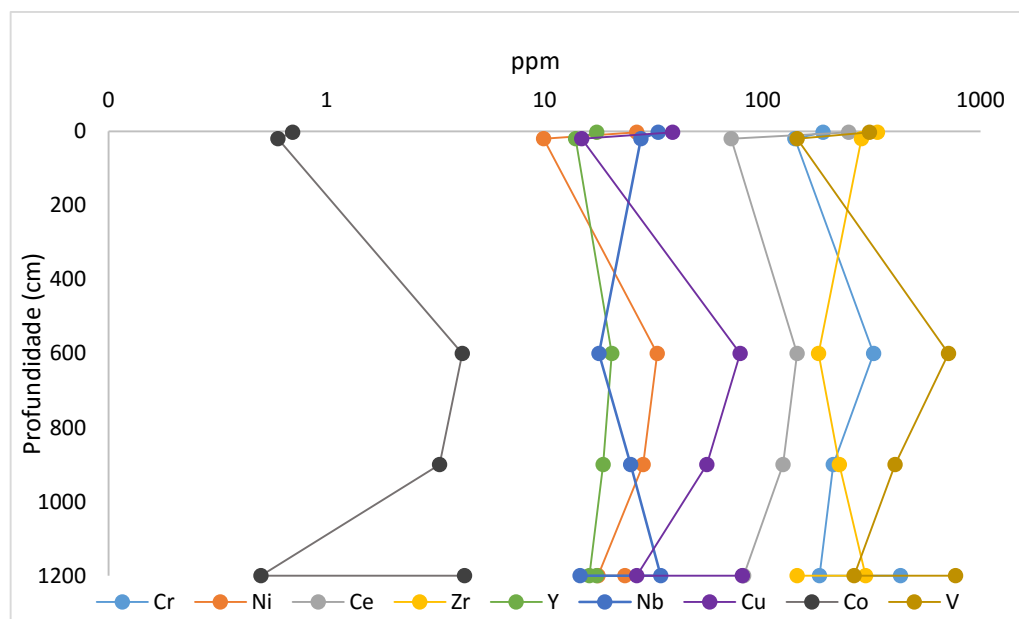


Gráfico 3.3 – Concentração média dos elementos traço e do Ce (ETR) para o arenito ferruginoso

Como já mencionado, a dessilicificação do sistema relaciona-se diretamente a saída dos cátions Ca, Na, Mg e K, dessa forma o sistema tende a tornar-se enriquecido em elementos muito estáveis como era esperado e é observado no comportamento do Zr.

Ainda com relação ao gráfico 3.2 observa-se que, a exemplo do relatado por Laveuf et al., (2008), a variação do Ce está diretamente vinculado as condições de oxidação e redução (redox) o seja, a oxidação faz com que o Ce seja acumulado em alguns horizontes de solo. As zonas de flutuação de lenço freático possuem modificações periódicas nas condições de redox fato que define o comportamento deste elemento.

O comportamento do Cério definido pelo intemperismo é que nos estágios iniciais a fração Ce +3 é liberada após a dissolução de minerais primários e pode ser oxidada para Ce+4 por (hidr)óxidos de Fe e Mg secundários. O Ce +4 é muito pouco móvel possibilitando a precipitação de Cerianita (CeO_2). A capacidade dos óxi-hidróxidos de Fe de oxidarem o Ce+4 faz com que esses elementos apresentem comportamento relacionado (LAVEUF et al., 2008).

O vanádio, segundo Kabata-Pendias & Pendias (1986), apresenta-se mais abundante em rochas básicas, aparecendo em concentrações superiores nessas rochas, com uma faixa de variação entre 200 a 250 mg kg⁻¹. O V forma complexos catiônicos e aniônicos e hidróxidos, normalmente não forma minerais próprios, mas substitui outros metais como (Al, Fe, Ti) nas estruturas cristalinas. As características geoquímicas do V são fortemente dependentes de seus estados de oxidação (+2, +3, +4 e +5). Ainda de acordo com Kabata-Pendias & Pendias (1986), durante o intemperismo, a mobilidade do V depende do mineral hospedeiro, e finalmente, o V permanece como parte de minerais residuais formadores de rochas (ex.

silicatos) ou, é adsorvido. Esse ainda pode ser incorporado a estrutura de argilominerais (ex. caulinitas, esmectitas, ilitas) ou, a óxidos de ferro.

Aubert e Pinta (1977) sugerem uma faixa de concentração de V em solos entre traços até 300 ppm, e um conteúdo médio de 100 ppm. Nos gráficos apresentados a distribuição do vanádio manteve-se próxima para os gráficos T1P1 e T1P4. Já o arenito ferruginoso, como já era esperado (haja vista a relação entre o V e o Fe), mostra uma alta concentração desse elemento, com teor máximo de 770 ppm na profundidade de 1200 cm (muito acima daquela proposta por Aubert e Pinta (1977) e mínimo de 145 ppm a 20 cm de profundidade.

O cobre (Cu) é pouco reativo para ser encontrado sem sua forma nativa, a maior parte do cobre encontrado aparece principalmente na forma sulfetos como a calcopirita (CuFeS_2) ou ainda em uma forma mais rara a cuprita Cu_2O . Nos perfis analisados o comportamento do Cu é bastante semelhante ao do Ni, suas variações estão sempre no mesmo intervalo de profundidade porém o Cu tende a se enriquecer no topo do perfil.

Contrariamente ao Cu, devido a ação intempérica, o níquel tende a se enriquecer na base do perfil. Sua relação com o intemperismo causa esse enriquecimento na base pois o Ni é bastante instável na presença de água. Dessa forma, o Ni presente no topo dos perfis lateríticos tende a se tornar solúvel e precipitar na base do perfil, perto do saprólito. Esse comportamento do Ni gera como consequência um enriquecimento em Fe nas zonas depletadas em níquel.

O nióbio mostra claramente um enriquecimento em direção ao topo do perfil, sendo a zona mais enriquecida geralmente na zona entre 50 e 120 cm. Esse enriquecimento supergênico acumula o Nb que se torna estável na forma de pirocloro ou columbita.

Os teores de cobalto são próximos do zero. Esse metal não ocorre na forma livre na natureza, estando sempre presentes na estrutura dos minerais, preferencialmente ligando-se ao Ni e ao Cu. Nos gráficos analisados ele apresenta baixíssima variação em seu teor e sempre acompanha de forma discreta as dispersões do Ni e do Cu (principalmente do Ni). Sua mínima variação provavelmente está ligada a sua ausência no material originado pela ação intempérica, tendo ele ficado estável nos minerais primários.

O Y (ítrio) é um elemento raro, forma óxido Y_2O_3 , mas não é encontrado livre na natureza. É encontrado em quase todos os minerais de terras raras e minerais de urânio. Nos

perfis analisados sua concentração se manteve sempre próxima a 50 ppm, estando o Ítrio sempre estável ao longo dos perfis.

Em relação ao cromo, seu comportamento sob a forma de Cr (III) é similar ao do Al (III) podendo substituir o alumínio em aluminossilicatos, apesar de ter raio atômico maior (0,65 e 0,47 Å, respectivamente) (CARY et al., 1977). O Cr (III) possui maior afinidade pela superfície de troca do que os cátions divalentes, diminuindo a sua adsorção com a elevação do pH (BARTLETT e KIMBLE, 1976).

A forma na qual o cromo predomina no ambiente do solo é fortemente dependente do pH. Em ambientes com pH inferior a 4, é predominante o íon hidratado $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$. Em pH maior que 5,5 se caracteriza como produto de hidrólise (CrOH^{+2}). Ambas as formas são facilmente adsorvidas pelas macromoléculas da argila (Kotaš e Stasicka, 2000). Sob condições oxidantes, o Cr^{4+} pode estar presente no solo na forma de íon cromato ou cromato ácido. Essas formas são relativamente solúveis, móveis e tóxicas para os organismos vivos, mas na maioria dos solos há predomínio de Cr^{3+} (ASTDR, 2000).

A variação vertical dos elementos traços nos perfis de solo está relacionada principalmente às condições da água do solo que são regulados pela topografia. O padrão de acumulação para muitos dos elementos traço analisados, Zr, Co, Cr, Nb e Ce (também Ti) é semelhante em todos os perfis enquanto o Cu, V e Zr mostram variações distintas nos perfis de acordo com o desenvolvimento dos horizontes de solo, sendo eles bem drenados (T1P1) ou imperfeitamente drenado. Sob condições hidromórficas, Nb e V aparentemente variam de acordo com o excesso de água no horizonte do solo, enquanto Cu, Co e Ni em geral parecem variar de acordo com o aumento ou a diminuição da matéria orgânica no perfil. Co, Ni e Cu tem alta afinidade com SOM enquanto o Fe e V são elementos sensíveis as condições de redox e Zr, Ti e Al têm baixo tempo de residência na solução e são armazenadas no horizonte do solo (Pokróvski et al., 2005, Sako et al., 2009).

No arenito ferruginoso, diferente dos outros perfis apresentados, o comportamento dos elementos menores é diferente. Observa-se um aumento considerável de V diretamente relacionado ao aumento do teor de Fe. Elementos como Nb e Zr aparecem em concentrações menores, sendo que o Zr apresenta expressiva diminuição em sua concentração, aparecendo com máximo de 337 ppm.

Através dos resultados do protocolo CDB, observou-se que em T1P1 as concentrações de Fe e Al presentes no sobrenadante são bastante elevadas (tabela 3.2) quando comparados com os outros elementos.

O Cr aparece em concentrações baixas próximas ao limite de detecção, o Mn encontra-se ausente nas partes superiores dos perfis amostrados porém em T1P1 há um incremento na quantidade de Mn dissolvido, que chega a até 569 ug/l. O níquel não aparece dissolvido em nenhuma das amostras.

Com base nestes dados pode-se afirmar que o Al está fortemente relacionado ao Fe e não apresenta relação direta com Cr pois os teores presentes no sobrenadante são muito inferiores para o Cr em relação ao Al e também ao Fe.

O enriquecimento aluminoso no local está relacionado com a saída do Fe do sistema, a relação entre esses dois elementos faz que com o Al acompanhe as tendências de concentração do Fe.

Tabela 4 – Concentração dos elementos químicos no sobrenadante resultante do protocolo CDB analisados por ICP-OES

Amostra	Profundidade média	Al	Cr	Fe	Mn	Ni	La	Nb	Zr	Ce	
T1P1	56	51400	117	161000	0	0	277	ND	406	ND	µg/L
T1P1	104	41900	120	165000	0	0	ND	ND	434	ND	µg/L
T1P1	440	49600	655	555000	569	0	336	ND	774	ND	µg/L
Arenito Ferruginoso	900	37000	358	740000	0	0	1600	ND	285	ND	µg/L
Arenito Ferruginoso	1200	25000	373	696000	0	0	2123	ND	250	ND	µg/L
Arenito Ferruginoso	1200	44100	504	832000	0	0	805	394	264	ND	µg/L
Argila Refratária		4470	0	5170	0	0	ND	ND	687	ND	µg/L

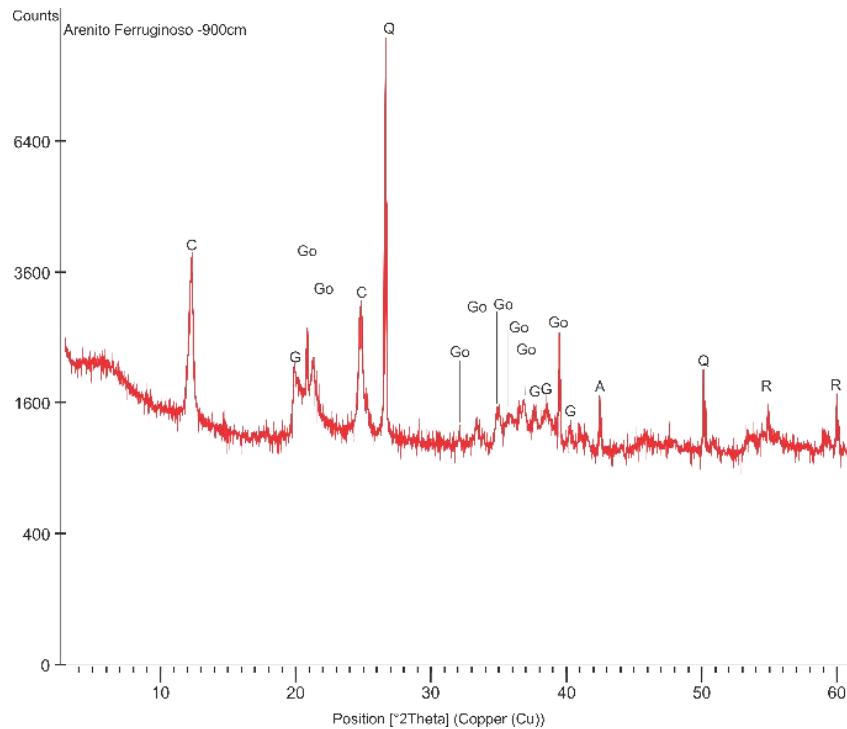
O Mn está relacionado com o ferro apenas nos perfis bem drenados e oxidados (T1P1) e em maiores profundidades. A concentração do Mn nestas zonas está relacionado com o saprólito. O Cr também parece ter ligação com o ferro, uma vez que quanto maior a extração do ferro, maior também será do Cr.

A difratometria de raios X neste trabalho teve como objetivo a caracterização mineralógica da fração total.

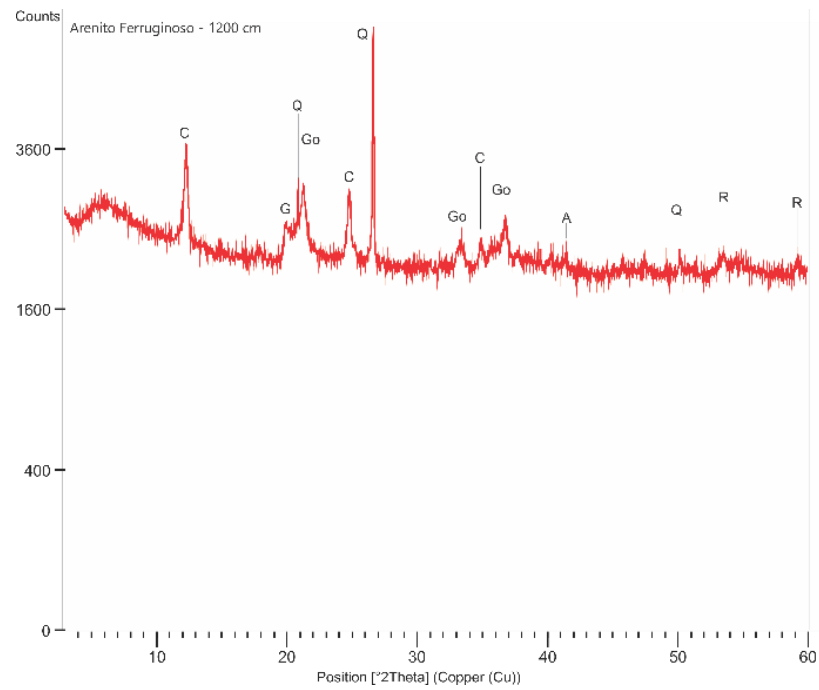
Os difratogramas mostram uma tendência de formação e acumulação de minerais como caulinita e gibbsita além da presença de anatásio e rutilo. O arenito ferruginoso segue essa tendência com picos regulares e homogêneos, com quartzo como mineral predominante com pico de 100% em 3,34 Å. Picos de gibbsita (4,46; 2,38; 2,33 e 2,23 Å) aparecem discretamente no arenito. Picos principais da goethita (4,17 Å) ocorrem no arenito indicando meio mais hidratado. O óxido de ferro predominante é a goethita e o hidróxido de alumínio, a

gibbsita. As amostras do arenito ferruginoso são as que apresentam maior número de picos do mineral anatásio.

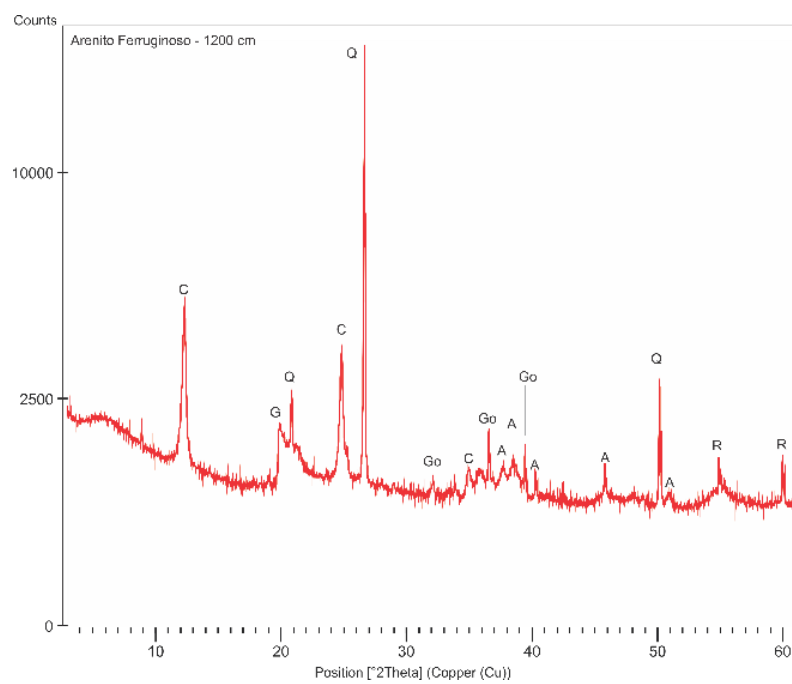
Na argila refratária a gibbsita aparece como mineral principal (100% em 4,84 Å). Picos de rutilo aparecem discretos.



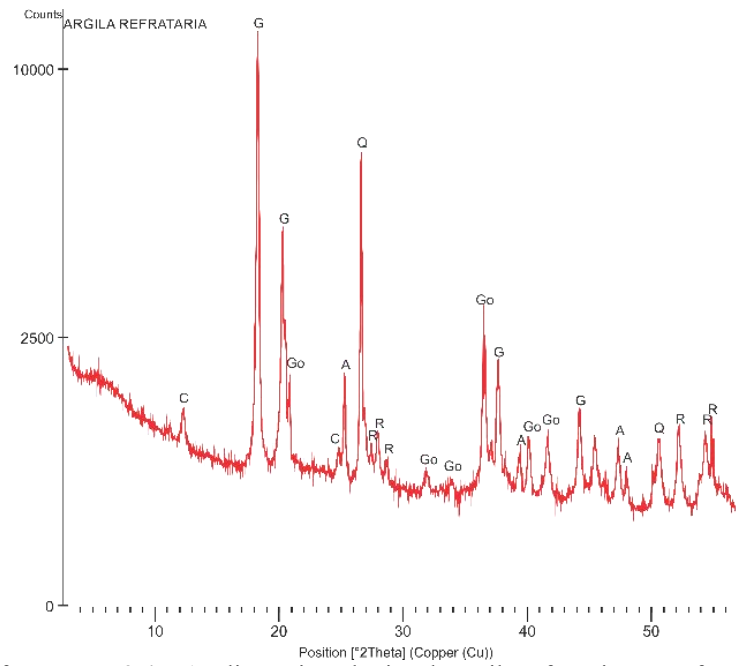
Difratograma 3.1 – Análise da mineralogia do arenito ferruginoso na profundidade de 900 cm. C = Caolinita; Gb = Gibbsita; Go = Goetita; A = Anatásio; R = Rutilo; Q = Quartzo.



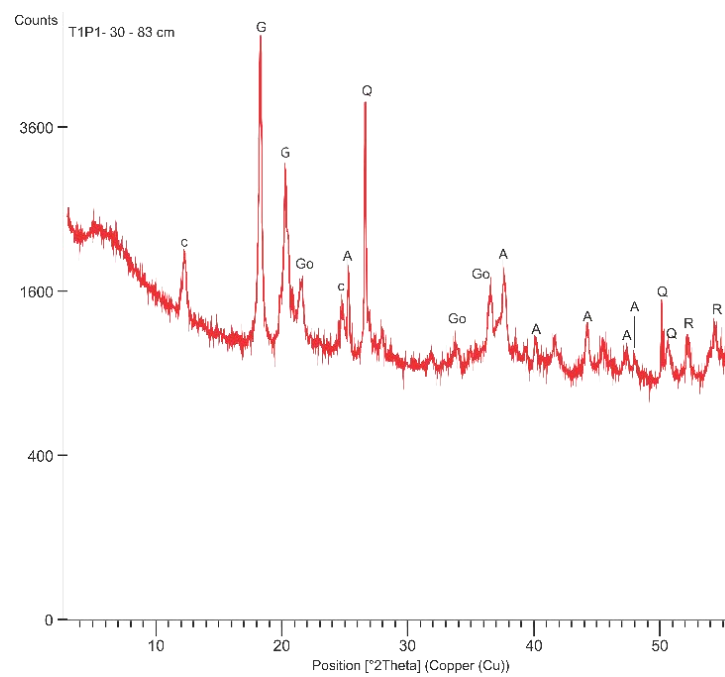
Difratograma 3.2 – Análise mineralógica do arenito ferruginoso na profundidade de 1200 cm.



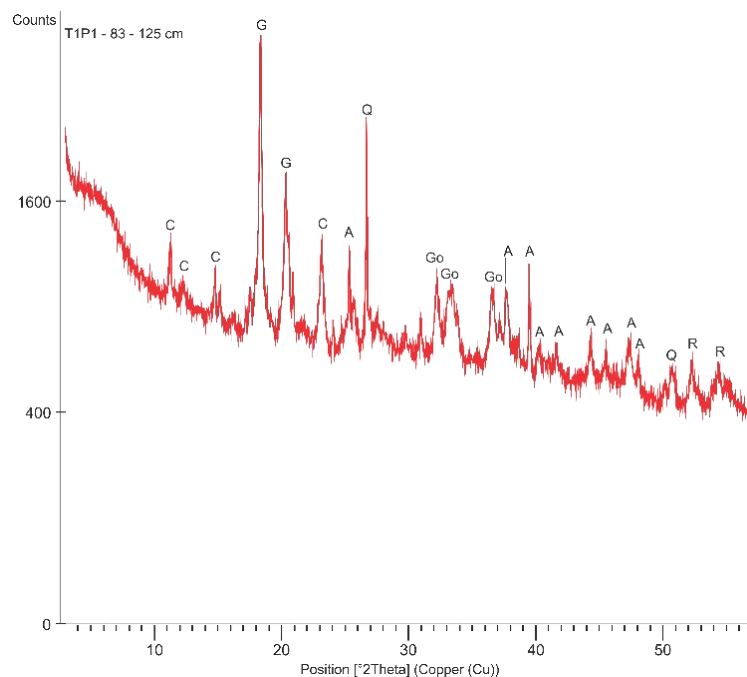
Difratograma 3.3 – Análise mineralógica do arenito ferruginoso na profundidade de 1200 cm



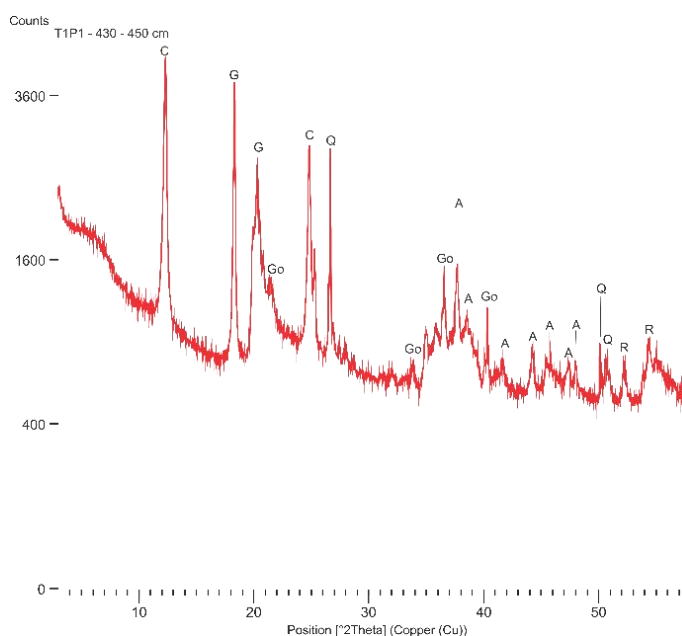
Difratograma 3.4 – Análise mineralógica da argila refratária na profundidade



Difratograma 3.5 – Análise mineralógica do perfil T1P1 na profundidade entre 30 e 83 cm.



Difratograma 3.6 – Análise mineralógica do perfil T1P1 na profundidade entre 83 e 125 cm.



Difratograma 3.7 – Análise mineralógica do perfil T1P1 na profundidade entre 430 e 450 cm

Os resultados sugerem que os elementos traços não estão relacionados predominantemente à fração coloidal mineral, exceto Zr. Eles estão mais intimamente

associados com os óxidos de ferro, cujas concentrações mais elevadas foram determinadas na extração CDB, ou então, fazendo parte dos minerais primários residuais que se dispersam pelos perfis de alteração. Observações microscópicas e separação de minerais pesados e seus reconhecimentos contribuirão para compreender melhor o comportamento destes elementos químicos.

A presença do anatásio e do rutilo podem explicar a presença do óxido de Ti presente nas amostras, mesmo em concentrações baixas (próximo de zero).

4 - Conclusão

A história evolutiva das chapadas sedimentares do triângulo mineiro como sendo parte de um longo processo erosivo que teve lugar em todo o planalto central brasileiro, aliada às condições climáticas eficientes para acumulação mineral (alternância entre estações úmidas e secas) e a topografia local resultante de todo o processo evolutivo dessa paisagem são fatores responsáveis por essa acumulação aluminosa ainda pouco explicada. O nível de couraças presente no arenito é um importante agente nesse sistema concentrador do Al, uma vez que o comportamento geoquímico dos dois está ligado.

Os resultados da FRX evidenciam grande variação do Al e da Si, com Fe quase sempre constante no perfil salvo na profundidade média de 110 cm, onde ele apresenta níveis de máxima concentração. Associados ao Fe aparecem o V e Ce com distribuição similar nas amostras. Os Resultados do CDB mostram uma clara relação do Fe com o Al. O Al não possui nesse caso relação com Cr ou quaisquer outros elementos além do Fe, nas amostras desferrugenizadas sua concentração no sobrenadante foi sempre abaixo da concentração do Fe.

Em todos os materiais analisados, desde o arenito até os perfis de solos lateríticos apresentam semelhanças na composição mineralógica. Predominam quartzo, caulinita, gibbsita e goethita. Como minerais primários destacam-se o anatásio e o rutilo. A hematita não aparece como óxido de ferro nos difratogramas, nos difratogramas, exceto no arenito ferruginoso. A desferrugenziação pelo método CDB foi eficiente em extrair os óxidos bem cristalizados porém no arenito ferruginoso, o excesso de concreções ferruginosas não foram suficientemente dissolvidas. A hematita é o mineral que predomina nas formações nodulares ferruginosas em perfis lateríticos.

O teor dos elementos traços analisados, Zr, Co, Cr, Nb, Ce e Ti é semelhante em todos os perfis enquanto o Cu, V e Zn mostram variações distintas nos perfis de acordo com o

desenvolvimento dos horizontes de solo sob condições bem drenados (T1P1). Desta forma, oxidação e redução parecem desempenhar papel importante na mobilidade de alguns elementos caracterizando o papel do intemperismo químico (ação da água) na região. Há uma relação íntima do Fe com os elementos traços exceto o Zr.

O entendimento da concentração e mobilidade dos elementos traços em perfis de alteração tropical e o reconhecimento das suas associações com as diferentes fases sólidas do saprólito ou do solo permite que se conheça mais sobre a geoquímica destes elementos bem como ampliar o conhecimento sobre possibilidades de enriquecimento supérgeno.

5 – Referências Bibliográficas

- AB'SABER, A. N. A organização natural das paisagens inter e subtropicais brasileiras. In: SIMPÓSIO SOBRE O CERRADO, 3. 1962, São Paulo. **Anais...** São Paulo: USP, 1971. p. 1-11.
- AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY – ASTDR. Toxicological profile for chromium. Syracuse: U. S. **Department Health & Human Services**, 2000.
- ANDRIOTTI, J. L. S., TONIOLO, J. A., GONÇALVES, M. B. Prospecção geoquímica por sedimentos de corrente na Bacia do Itajaí, SC. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA E III SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL. 2011, Gramado. **Anais...**Rio Grande do Sul: 2011. P. 1765-1768.
- ATKINS, P., JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre. 3ª ed. 968 p. 2006.
- AUBERT, H.; PINTA M. Trace elements in soils. Development in soil science 7, Published for O.R.S.T.O.M. **Elsevier Scientific Publishing Company**. 395 p, 1977.
- BARCELOS, J. H. **Reconstrução paleogeográfica da sedimentação do Grupo Bauru baseada na sua redefinição estratigráfica parcial em território paulista e no estudo preliminar fora do estado de São Paulo**. Rio Claro, 1984. 191 p. Tese (Livre Docência) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP.
- BARTLETT, R. J.; KIMBLE, J. M. Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms. **Journal of Environmental Quality, Madison**, v. 5, n. 4, p. 379- 383,1976.
- BATEZELLI, A., SAAD, A. R., de JESÚS PERINOTTO, J. A., FULFARO, V. J., & ETCHEBEHERE, M. L. D. C. Análise Estratigráfica aplicada à Formação Araçatuba (Grupo Bauru-Ks) no centro-oeste do Estado de São Paulo. **Geociências**, 22(1), 5-32, 2003.
- BIGARELLA, J.J.; MOUSINHO, M.R. & SILVA, J.X. 1965. Pediplanos, pedimentos e seus depósitos correlativos no Brasil. **Boletim Paranaense de Geografia**, 16/17: 117-151.
- BRIMHALL, G. H.; LEWIS, C. J.; FORD, C.; BRATT, J.; TAYLOR, G.; WARIN, O. Quantitative geochemical approach to pedogenesis: importance of parent material reduction, volumetric expansion, and eolian influx in laterization. **Geoderma**, v. 51 p. 151-91, 1991.
- BURAK, D. L., FONTES, M. P. F., BECQUER, T. Microagregados estáveis e reserve de nutrientes em latossolo vermelho sob pastagem em região de cerrado. Goiânia, v. 41, n. 2, p. 229-241, 2011.
- CALAS, G. Transformation of hematite and Al-poor goethite to Al-rich goethite and associated yellowing in a ferralitic clay soil profile of the middle Amazon Basin (Manaus, Brazil). **European Journal of Soil Science**,v. 56, 575–588, 2005.
- CAMPOS, P. M., LACERDA, M. P. C., PAPA, R. A., GUIMARÃES, E. M., NETO, S. F. C. Difractometria de raios x aplicada na identificação de gibbsita e caulinita em latossolo no distrito federal. In: **IX simpósio nacional Cerrado e II simpósio internacional Savanas tropicais**. Parlamundi, Brasília, DF. 2008.
- CARY, E. E.; ALLOWAY, W. H.; OLSON, O. E. Control of chromium oncentrations in food plants. II. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, Washington, v. 25, n. 2, p. 305-309, 1977.

DIAS-BRITO, D. et al. Grupo Bauru: uma unidade continental do Cretáceo no Brasil- concepções baseadas em dados micropaleontológicos, isotópicos e estratigráficos. **Revue de Paléobiologie**, v. 20, n. 1, p. 245-304, 2001.

FERNANDES, L.A. **A cobertura cretácea suprabasáltica no Estado do Paraná e Pontal do Paranapanema (SP): os Grupos Bauru e Caiuá**. São Paulo, 1992. 171 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo.

FERNANDES, L. A. Mapa litoestratigráfico da parte oriental da Bacia Bauru (PR, SP, MG), escala 1: 1.000. 000. **Boletim Paranaense de Geociências**, 2004, 55.

FERNANDES, L.A., COIMBRA, A. M. O Grupo Caiuá (Ks): Revisão stratigráfica e Contexto Depositional. **Revista Brasileira de Geociências**, 24(3): 164-176, 1994.

FERNANDES, L. A., COIMBRA, A. M. Revisão Estratigráfica da Parte Oriental da Bacia Bauru (Neocretáceo) – *Revista Brasileira de Geociências*, v. 30 n.o 4, p. 717-728, 2000

FRITSCH, E. MORIN, G. BEDIDI, A. BONNIN, D. BALAN, E. CAQUINEAU, S.

KOTAŚ, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, New York, v. 107, p. 263- 283, 2000.

GUILHERME, L. R. G., MARQUES, J. J., PIERANGELI, M. A. P., ZULIANI, D. Q., CAMPOS, M. L., MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos Ci. Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.D. McNaught and A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK 1997.

JOST, H., FRANTZ, J. C., LINDENMAYER, Z. G. Assinatura Gequímica de depósitos minerais metálicos e não metálicos, In: LICHT, O. A. B., MELLO, C. S. B e SILVA, C. R. **Prospecção Geoquímica depósitos minerais metálicos, não-metálicos, óleo e gás**. CPRM/SBGq, 2007. p. 154-170.

JUNIOR, J. M. **Apostila de Mineralogia**. UNIFEB. Barretos, São Paulo. 185 p. [200?].

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Trace Elements in Soil and Plants. Florida: **CRC Press**, 1986.

LAVEUF, C., CORNU, S., JUILLOT, F. Rare Earth elements as tracers of pedogenetic processes. **Geoscience**, v. 340, p. 523-532, 2008.

LAVEUF, C., CORNU, S. A Review on the potentiality of rare Earth elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154 , p. 1-12, 2009.

MACHADO, R.B.; RAMOS NETO, M. B.; PEREIRA, P. G. P.; CALDAS, E. F.; GONÇALVES, D. A.; SANTOS, N. S.; TABOR, K; STEININGER, M. Estimativa de perda da área do Cerrado brasileiro. **Relatório técnico não publicado**, Brasília, DF, 2004, 120 p.

MEHRA, O.P., M.L. JACKSON. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. **Clays Clay Miner.** 7: 317-327, 1960.

OLIVEIRA, L. A.; FALEIROS, F. E.; SANTOS, J. A. S. Análise do condicionamento de altitude nas variáveis climáticas de temperatura e precipitação na mesorregião do triângulo mineiro e alto Parnaíba. **Revista Geonorte**, Edição Especial 2, v.1, n.5, p. 325 – 335, 2012.

PEULVAST, J. P., SALES, V. C. Aplainamento e geodinâmica: revisitando um problema clássico em geomorfologia. **Revista de Geografia da UFC**, ano 01, número 01, 2002.

POKROVSKI O. S., SCHOTT, J., KUDRYAVTZEV, D. I., DUPRÉ, B. Basalto weathering in central Siberia under permafrost conditions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69. Nº 24, p. 5659-5680, 2005.

REATTO, A.; COREIA, J.R.; SPERA, S.T.; MARTINS, E.S. Solos do bioma cerrado: aspectos. In: SANO, S.M. (ORG.). **Cerrado: ecologia e flora**. Brasília: Embrapa Informações Tecnológicas, 2008, p. 107-149.

RIBEIRO, D. T. P. Diagênese das rochas do membro serra da galga, Formação Marília, grupo bauru (cretáceo da bacia do paraná), na região de Uberaba, MG. **Revista Brasileira de Geociências** v. 31, 2001.

ROUQUIN, C., ZEEGERS, H., TARDY, Y. Element distribution patterns in laterites of South Mali: consequence for geochemical prospecting and mineral exploration. **Applied Geochemistry**, v. 5, p. 303-315, 1990.

SAKO, A., MILLS, A. J., ROYCHOUDHURY, N. Rare Earth elemento geochemistry of trmito mounds in central and northeastern Nambia: Mechanisms for micro-nutrient accumulation. **Geoderma**, v.153, p. 217-230, 2009.

TARDY, Y. Ptrologie des laterites et des sols tropicaux. **Masson**, Paris, 1993, 459p.

TARDY, Y., NAHON, D. Geochemistry of laterites, stability of Al-goethite, Al-hematite, and Fe³⁺ kaolinite in bauxites and ferricretes: an approach to the mechanism of concretion formation. **American Journal of Science**, New Haven, v.285, p.865-903, 1985.

TAVARES, Roberto. Levantamento da Geologia da Bacia Bauru (Cretáceo Superior) na Região Pontal do Triângulo Mineiro, Minas Gerais. **Horizonte Científico**, v. 6, n. 1, 2012.

TOLEDO, M. C. M., OLIVEIRA, S. M. B., MELFI, A. J. Intemperismo e formao do solo. In: TEIXEIRA, W., TOLEDO, M. C. M., FAIRCHILD, T. R., TAIOLI, F. **Decifrando a Terra**. 2000, p. 139-157.

TORRES, J.L.R. ; PEREIRA, M.G. ; TEIXEIRA, A.F. ; COUTINHO, F.; BARRETO, A.C. ; LEMOS NETO, L.C. Tipos de solo e vegetao numa topossequência na região do triângulo mineiro. Disponível em <http://iftriangulo.edu.br/proreitorias/pesquisa/revista/pdf/Resumo_28.pdf>, acesso em 10 de jun de 2015.

TROLARD, F., BOURRIE, G., JEANROY, E., HERBILLON, A. J., MARTIN, H. Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 59, Nº 7, p. 1285-1297, 1995.

TROLARD, F., SOULIER, A., CURMI, P. Les forms solides du fer en milieu hydromorphe acide: une approche compartimentale par dissolution selective. C.R.Sci. Paris, 316, série II, p. 1463-1468, 1993.